

Über die Einwirkung von Olefinen
auf substituierte o-Chinone

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Johann Wolfgang Goethe-Universität
zu Frankfurt am Main

vorgelegt von

HANS GEORG MERZ

aus Mainz

Frankfurt am Main 1950

Erster Gutachter: Prof. Dr. L. Horner
Zweiter Gutachter: Prof. Dr. E. Weitz

Tag der mündlichen Prüfung:
18. Dezember 1950



Über die Einwirkung von Olefinen auf substituierte o-Chinone

Von *Leopold Horner* und *Hans Merz**)

(Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Frankfurt a. M.)

(Mit 4 Figuren im Text)

(Eingelaufen am 8. August 1950)

Seit den klassischen Untersuchungen von Zincke¹⁾ und Willstätter²⁾ über die o-Benzo-chinone ist wenig über diesen Gegenstand veröffentlicht worden. Verantwortlich hierfür dürfte die Labilität des Grundkörpers sein, der auch bei Einhaltung besonderer Vorsichtsmaßnahmen nur wenige Stunden unverändert haltbar ist. Im Gegensatz hierzu sind die substituierten o-Chinone — insbesondere bei Substitution in 3 und 4 Stellung — durchaus beständige und relativ leicht zugängliche Verbindungen.

Zum Ausgangspunkt der vorliegenden Untersuchung wurde eine zufällige Beobachtung, die wir im Rahmen einer Untersuchung über die Polymerisations-Hemmung von Vinylverbindungen zuerst beim Styrol machten. Tetrachlor-o-chinon ($\text{Cl}_4\text{-o-Ch}$) löst sich zunächst mit kräftig roter Farbe in Styrol auf, die Farbe schlägt aber schon bei gelindem Erwärmen der Lösung innerhalb weniger Minuten nach gelb um. Am nächsten Tag hatten sich schöne farblose Kristalle abgeschieden, die uns zu einer näheren Untersuchung reizten. Wir stellten fest, daß sich eine große Zahl von Olefinen und Di-olefinen an $\text{Cl}_4\text{-o-Ch}$ und eine Reihe anderer substituierten o-Chinone zu definierten und schön kristallisierenden Stoffen addieren.

Von den vielen untersuchten Olefinen und Di-olefinen geben die in Tab. 1 aufgeführten Vertreter mit $\text{Cl}_4\text{-o-Ch}$ charakteristische Umsetzungsprodukte.

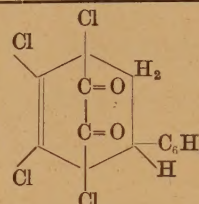
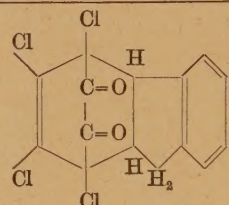
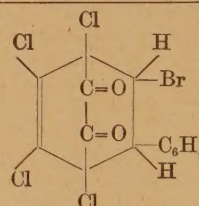
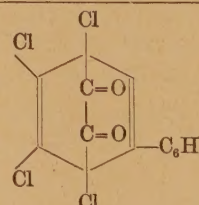
*) Dissertation H. Merz, Frankfurt/M. 1950.

¹⁾ B. 20, 1776 (1887), B. 27, 560 (1894), A. 417, 217 (1918), A. 389, 351 (1913).

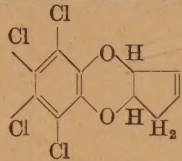
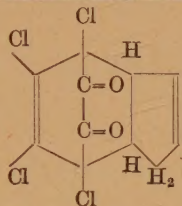
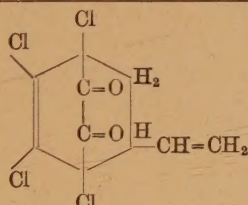
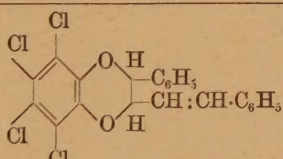
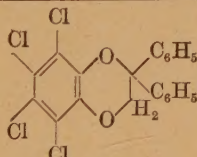
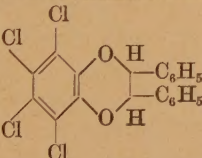
²⁾ B. 37, 4744 (1904), B. 41, 2580 (1908), B. 44, 2171 (1911).

Auffällig war, daß z. B. α,β -ungesättigte Carbonylverbindungen sich $\text{Cl}_4\text{-o-Ch}$ gegenüber völlig indifferent verhielten. Unter den von uns angewandten Bedingungen reagieren nicht: Maleinsäureanhydrid*), Maleinsäurediäthylester, Acrylester, Acrylnitril, Vinylacetat, Zimtsäure, Zimtsäureester, ω -Nitrostyrol, Acetylen-dicarbonsäureester, p-Chinon, 1,4-Naphthochinon, Cumarin, Azobenzol, Azo-dicarbonsäureester und Furfurol.

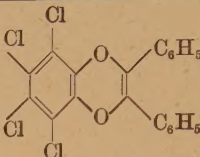
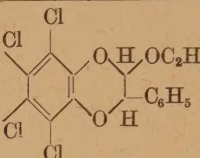
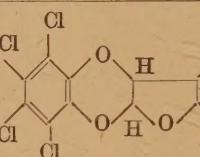
Tab. I
Umsetzungsprodukte von $\text{Cl}_4\text{-o-Ch}$ mit Olefinen

Olefin	Formel	Lfd. Nr.	Reaktions- typ
Styrol		I	B
Inden		II	B
Bromstyrol		III	B
Phenylacetylen		IV	B

*) $\text{Br}_4\text{-o-Ch}$ reagiert dagegen mit Maleinsäureanhydrid in der Schmelze. Man erhält 2 Produkte, mit deren Aufklärung wir noch beschäftigt sind.

Olefin	Formel	Lfd. Nr.	Reaktions- typ
Cyclopentadien		V	A
		VI	B
Butadien	$C_{14}H_{12}O_2Cl_4$	VII	A
		VIII	B
2,3-Dimethylbutadien	$C_{15}H_{20}O_2Cl_4$	IX	A
1,4-Diphenylbutadien		X	A
asymm. Diphenyläthylen		XI	A
Stilben*)		XII	A

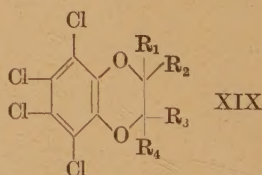
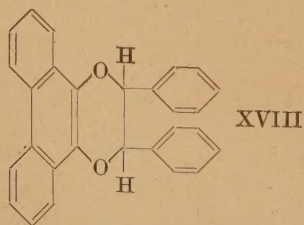
*) Von A. Schönberg in der Zwischenzeit ebenfalls dargestellt. (Privatmitteilung)

Olefin	Formel	Lfd. Nr.	Reaktions- typ
Tolan		XIII	A
ω -Äthoxystyrol		XIV	A
Cumaron		XV	A
N-Methylindol	$C_{15}H_9O_2NCl_4$	XVI	—
N-Äthylindol	$C_{16}H_{11}O_2NCl_4$	XVII	—

Addition zu Benzodioxanen (Reaktionstyp A)

Seit 1943 befaßt sich A. Schönberg³⁾ mit dem Studium der Einwirkung von Olefinen (vornehmlich aromatisch substituierte Aethylene) auf Benzil und 9,10-Phenanthrenchinon unter der Mitwirkung von Sonnenlicht. Er stellt bei seinen nur im Licht verlaufenden Umsetzungen Adduktbildung im Verhältnis 1:1 fest und schlägt als „wahrscheinliche“ Formel XVIII vor.

Es handelt sich demnach um den Ablauf einer Art Dien-Synthese über die o-Diketo-Struktur als Dien-System, ein Reaktionsablauf,



³⁾ Chem. Soc. 1944, 387; 1945, 551; 1947, 997, 1950; 374.

mit dem der thermische Retrodien-Zerfall in die Komponenten in Übereinstimmung steht.

Wir haben gefunden, daß etwa die Hälfte der von uns untersuchten ungesättigten Verbindungen diesem Additionsprinzip gehorcht, und zwar laufen diese Umsetzungen mit o-Benzo-chinonen im Gegensatz zu den Schönberg'schen Versuchen bereits im Dunkeln ab. Durch gelindes Erwärmen, manchmal aber auch in kräftig exothermer Reaktion, lagert sich dann o-Chinon und Olefin zu Benzodioxan-Derivaten der allgemeinen Formel XIX zusammen.

Als Beweis für die Konstitution der Benzodioxane sind folgende Reaktionen anzuführen:

1. Das Fehlen aktiver Wasserstoffatome.
2. Das Ausbleiben der Chinoxalinbildung, wodurch die Abwesenheit einer o-Diketo-Struktur als bewiesen gelten kann.
3. Die Anwesenheit von 4 aromatisch gebundenen Halogenatomen, erkenntlich an ihrer Beständigkeit gegen siedendes alkoholisches Kali.
4. Der Nachweis nur einer Doppelbindung im Cyclopentadien-Addukt (V) sowohl durch Hydrierung, Bromierung, wie auch durch Oxydation zu einer Dicarbonsäure.
5. Phenylazid reagiert nicht mit dem Addukt aus $\text{Cl}_4\text{-o-Ch}$ und Cyclopentadien. Letzteres kann deshalb nicht als Dien an der Reaktion beteiligt sein⁴).
6. Mit Jodwasserstoffsäure gelingt beim Cyclopentadien-Addukt (V) eine Aufspaltung des Benzodioxan-Ringsystems zum Tetrachlor-brenzcatechin. Das 2. Bruchstück entzog sich bis jetzt der Identifikation.
7. Das Auftreten einer für die Tetrachlor-benzodioxane charakteristischen leuchtend rotvioletten (blau bei Tetrabrom-Addukten) und dann nach rot umschlagenden Farbreaktion mit konz. Schwefelsäure und einer Spur Salpetersäure. Zur Sicherung des diagnostischen Wertes dieser Farbreaktion haben wir uns durch Chlorierung bzw. Bromierung die bisher nicht bekannten Tetrachlor- bzw. Tetrabrom-benzodioxane hergestellt und ebenfalls die oben beschriebenen Farbreaktionen beobachten können.

Tetrachlor-veratrol gibt mit konz. Schwefelsäure/Salpetersäure das gleiche Farbphänomen. Es handelt sich hierbei zweifellos um Vorgänge, die auch beim Brucin für die Kakothelin-Reaktion⁵) verantwortlich zu machen sind.

⁴) Vgl. K. Alder, Angew. 47, Ch. 837 (1934).

⁵) H. Leuchs und R. Anderson, B. 44, 2136, 3040 (1911).

Es scheint von Bedeutung, darauf hinzuweisen, daß sich einzig und allein mit Schwefelsäure als Lösungsmittel und einer Spur konz. Salpetersäure die Farbreaktion erzielen läßt. Andere Systeme, wie Schwefelsäure/Perchlorsäure bzw. Schwefelsäure/salpetrige Säure, oder Schwefelsäure/Halogen versagen.

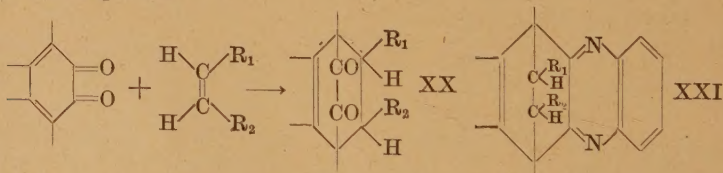
Eine direkte und alleinige Oxoniumsalz-Bildung scheidet deshalb als Ursache für die Farbreaktion aus. Es ist jedoch sehr wahrscheinlich, daß sie im Verlauf der Oxydation vorübergehend auftritt. Durch weitere Oxydation und Hydrolyse entsteht dann Tetrachlor-o-chinon. Dieses konnte auch, ausgehend von Tetrachlor-benzodioxan und (V), in Substanz isoliert werden. Daraus geht hervor, daß die o-Chinone für die rote Farbreaktion verantwortlich zu machen sind, wie sich durch einen Kontrollversuch — Tetrachlor-o-chinon-Schwefelsäure — leicht zeigen läßt.

Mit der Aufklärung der Reaktion im einzelnen sind wir noch beschäftigt.⁶⁾

8. Zur Erhärtung der Struktur der Benzodioxan-Addukte haben wir uns weiter vergeblich bemüht, durch Einwirkung von Brom die Benzodioxan-Abkömmlinge zu dehydrieren. Dies schien besonders aussichtsreich bei dem Addukt aus Cumaron und Tetrachlor-o-chinon (XV). Es fand mit Brom aber nur eine Kernsubstitution statt.

Addition zu o-Diketonen (Reaktionstyp B)

Etwa gleichberechtigt, was die Zahl der untersuchten Olefine anlangt, verläuft die Umsetzung mit $\text{Cl}_4\text{-o-Ch}$ im Sinne einer Dien-Synthese unter Einbeziehung des Kohlenstoff-Doppelbindungssystems im $\text{Cl}_4\text{-o-Ch}$.

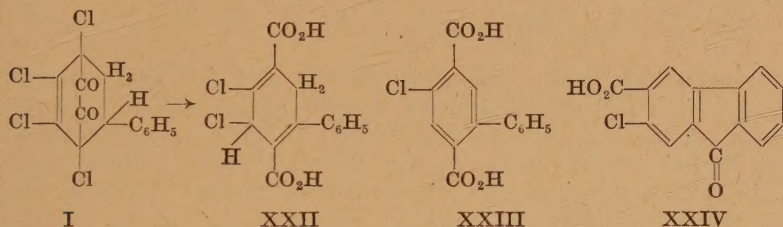


Zunächst scheint der äußere Habitus des Addukts (XX) — es ist farblos — mit der Formulierung eines o-Diketons (gelb) in Widerspruch zu stehen. Es läßt sich jedoch leicht zeigen, daß die farblose Form den Hydraten zukommt, die leicht unter Abgabe der berechneten Menge Wasser in das gelbe Diketon übergehen. Die Diketo-Struktur wird weiter erläutert durch den leichten Übergang in Chinoxalinderivate (XXI) mit o-Phenylendiamin und ihre Fähigkeit, Monophenylhydrazone zu bilden.

⁶⁾ Vgl. auch die theoretischen Vorstellungen des einen von uns über den Entalkylierungsvorgang. *Angew. Ch.* **62**, 359 (1950).

Ein absoluter Konstitutionsbeweis wurde bei dem Styrol-Addukt (I) auf folgendem Wege geführt:

Das Hydrat des Diketons (I) löst sich beim gelinden Erwärmen glatt in 2*n*-Natronlauge auf. Die Analyse des Umwandlungsproduktes (XXII) zeigt, daß sich unter Aufspaltung der *endo*-Diketo-Brücke und Austritt von 2 Halogenatomen der Übergang in ein Dihydroterephthalsäure-Derivat vollzogen hat. Eine Analogie für diese sicher mehrstufige Reaktion haben wir in der Literatur nicht gefunden.

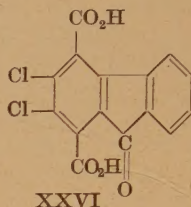
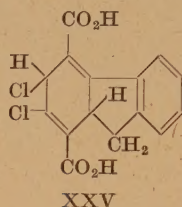


Die Struktur von XXII scheint uns bis auf die Lage der Doppelbindung durch folgende Reaktionen gesichert:

1. Der Nachweis von ionogenem Chlor in der wäßrig-alkalischen Lösung.
2. Das Vorhandensein von 2 Carboxylgruppen, die sich durch Titration und Veresterung nachweisen lassen.
3. Der oxydative Abbau zu Benzoesäure mit Permanganat.
4. Der Übergang in ein Diphenyl-Derivat (XXIII) durch energiereichere alkalische Behandlung.
5. Die Decarboxylierung unter gleichzeitigem Verlust des letzten Halogens unter Bildung von Diphenyl durch metallisches Kupfer. Gleichzeitig entsteht Fluoren.
6. Durch Erhitzen von XXIII über den Schmelzpunkt bzw. Lösen in konz. Schwefelsäure bei 100° entsteht eine chlorierte Fluoren-carbonsäure (XXIV), die in Gegenwart von Kupfer in der Hitze decarboxyliert wird und in 2-Chlorfluoren übergeht, das mit einer synthetisch bereiteten Vergleichssubstanz⁷⁾ keine Depression gibt.
7. Die Lage der Doppelbindungen im halogenierten Ring von XXII ist noch ungewiß. Mit Rücksicht auf das Absorptionsspektrum, sowie die Unfähigkeit, mit Maleinsäureanhydrid eine Diensynthese einzugehen, wie auch die Beständigkeit des Halogens in 4 Stellung bei der alkalischen Behandlung, wird der An-

⁷⁾ Dargestellt nach Ch. Courtot und C. Vignati, C. 1927, II, 253.

ordnung mit isolierten Doppelbindungen der Vorzug gegeben. Auch Kalium-ferricyanid im alkalischen Medium bewirkt keine Aromatisierung.



In ganz entsprechender Weise wurde das Addukt aus Inden und Cl_4 -o-Ch (II) aufgeklärt. Es spaltet sich ebenfalls mit verd. Alkali zu einer Dicarbonsäure (XXV) (Titration, Dicarbonester) auf, die bei der Oxydation in eine Dichlorfluorenon-dicarbonsäure (XXVI) übergeht, und sich durch ihr chemisches Verhalten, Farbe und UV-Absorptionsspektrum als Fluorenonderivat zu erkennen gibt. Mit stärkerem Alkali spaltet XXV in der Wärme unter Aromatisierung eine Molekel Salzsäure ab. Die Stellung des noch vorhandenen Halogens ist noch unsicher.

Über die Einwirkungsprodukte von Butadien auf Tetra-chlor- (bzw. brom-) o-chinon

Durch Umsetzung von tetrahalogeniertem o-Chinon mit Butadien in Benzol erhält man zu je etwa 10% 2 Addukte, welche die Komponenten im Verhältnis 1:1 (VIII) bzw. im Verhältnis 1 o-Chinon zu 2 Butadien (VII) enthalten.

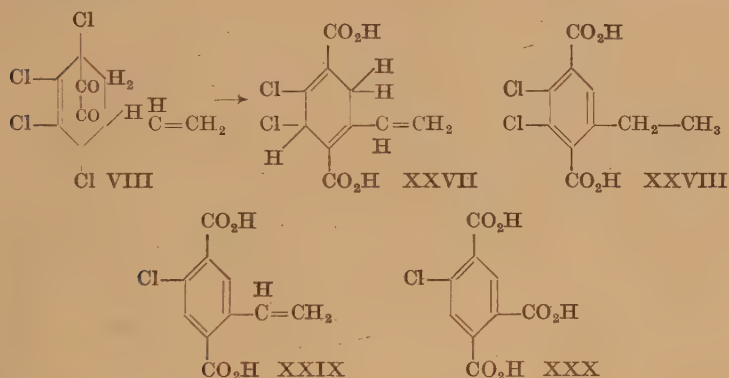
Es läßt sich leicht zeigen, daß das Addukt 1:1 dem Reaktionstyp B angehört und durch die Formel VIII zu charakterisieren ist. Das 2. Umsetzungsprodukt soll später näher besprochen werden.

Folgende Reaktionen wurden zur Aufklärung der Struktur von VIII herangezogen.

1. Die Chinoxalinbildung weist auf die Anwesenheit einer o-Diketo-Struktur hin.
2. 2n-Natronlauge führt in der Kälte unter Verlust von 2 Halogenatomen zu einer Dicarbonsäure (XXVII) (Titration und Dimethylester), die mit Raney-Nickel nur 1 Mol Wasserstoff aufnimmt. Die beiden anderen Doppelbindungen bleiben — wahrscheinlich auf Grund der Anwesenheit der Substituenten — unter diesen Bedingungen unberührt.
3. Beim Erhitzen auf 200° vollzieht sich eine Umlagerung, wobei sich die Doppelbindung der Seitenkette in den Ring begibt

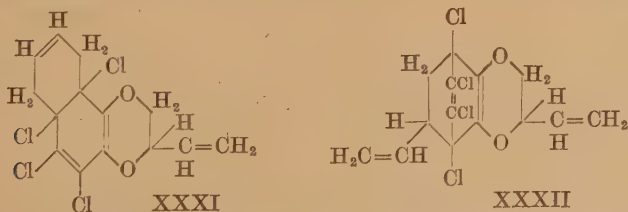
(XXVIII). Der Dimethylester läßt sich mit Diazomethan oder aus dem Dimethylester von XXVII durch aromatisierende Verschiebung der Doppelbindung herstellen.

4. Beim Umlagerungsprodukt und seinem Dimethylester fällt im Gegensatz zum Ausgangsmaterial die Baeyersche Probe negativ aus.



Mit kochender 2n-Natronlauge entsteht aus VIII unter Abspaltung von 3 Chloratomen und Zerstörung der *endo*-Diketo-Brücke die Verbindung XXIX, die nur noch 1 Chloratom neben 2 Carboxylgruppen (Titration und Veresterung) und einer leicht hydrierbaren Doppelbindung enthält. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat läßt sich eine chlorierte *Trimellithsäure* (XXX) isolieren, die leicht mit Essigsäureanhydrid in das Anhydrid übergeht und die o-Ständigkeit der Carboxylgruppen durch Übergang in ein Fluorescein-Derivat nach Verschmelzen mit Resorcin verrät. Im Mischschmelzpunkt mit 5-Chlortrimellithsäure*) ergab sich keine Depression. Damit ist bewiesen, daß das 6-ständige Halogen unter Aromatisierung abgespalten wird.

Für das 2. Umsetzungsprodukt, in welchem 1 Mol Cl_4 -o-Ch und 2 Mol Butadien vereinigt sind, lassen sich die Formeln XXXI und XXXII diskutieren.



*) Herrn Dr. W. Eckert von den Farb. Hoechst haben wir für die Überlassung einer Vergleichsprobe zu danken.

Folgende experimentelle Befunde liegen vor:

1. Das Addukt enthält weder aktiven Wasserstoff noch eine Dicarbonyl-Struktur, d. h. die beiden Sauerstoffatome liegen wahrscheinlich in Ätherfunktion vor.
2. Durch katalytische Hydrierung und Anlagerung von Brom sind 2 Doppelbindungen nachweisbar. Diese Befunde lassen jedoch keine Entscheidung zwischen dem Typ XXXI und XXXII zu.
3. Addiert man dagegen 2,3-Dimethylbutadien an $\text{Cl}_4\text{-o-Ch}$ so entsteht als einzige isolierbare Substanz ein Addukt 2:1, das ebenfalls keinen aktiven Wasserstoff besitzt, aber nur 1 Mol Wasserstoff aufnimmt. Das bedeutet, daß die Doppelbindungen im Addukt nicht gleichwertig sind, ein Ergebnis, das in der Formulierung XXXI einen besseren Ausdruck findet als in XXXII, da bekannt ist, daß persubstituierte Äthylengruppen besonders als Ringbestandteil schwer hydrierbar sein können.
4. Die Benzodioxanring-Struktur wird zur Gewißheit durch den Retrodien-Zerfall von IX, der bereits beim Kochen mit alkoholischem Kali erfolgt und zu einem Produkt führt, das sich im Gegensatz zum Ausgangs-Addukt durch die positive Farbreaktion mit Schwefelsäure/Salpetersäure als Benzodioxan-System ausweist. Im Addukt 2:1 muß die Farbreaktion dagegen negativ ausfallen, da das resonanzfähige aromatische System fehlt.

Überlegungen über die Aufeinanderfolge der einzelnen Reaktionsphasen nehmen zur Deutung der Formel XXXI in der ersten Stufe Butadien als Dien und $\text{Cl}_4\text{-o-Ch}$ als dienophile Komponente in Anspruch, während sich anschließend die Diketo-Struktur dem Butadien gegenüber als Dien betätigt. Ein primärer Angriff im Sinne des Reaktionsschemas A ist abzulehnen, da das aromatische System anschließend jede weitere Anlagerung von Butadien verbietet. Sehr naheliegend wäre auch die Annahme einer Umsetzung zunächst nach Reaktionstyp B zu VIII, der sich eine 2. nach Reaktionstyp A anschließt, im Sinne der Formel XXXII.

Eine direkte Entscheidung zwischen den beiden Möglichkeiten ließe sich erbringen, wenn man VIII als Zwischenprodukt isolieren und erneut mit Butadien zu XXXII umsetzen könnte. Dieser Versuch konnte nur in modifizierter Weise mit dem Styrol-diketon (I) angesetzt werden, da es bis jetzt noch nicht gelungen ist, das Butadien-diketon (VIII) in Substanz aus den Harzen herauszuarbeiten. Das Styrol-diketon verhält sich aber Dimethylbutadien gegenüber völlig indifferent, d. h. die Diketo-Struktur ist unfähig, mit Dimethylbutadien zu reagieren. Wäre dieser Versuch gelungen, so wäre auch die Stabilität des Butadien-diketons (VIII) in Gegenwart eines Überschusses von Butadien schwer zu verstehen.

Ein Blick auf die damit wahrscheinlich gewordene Formel XXXI läßt vermuten, daß sich die Verbindung unter Abspaltung von 2 Mol Salzsäure leicht in ein Naphthalin-Derivat umwandeln lassen sollte. Mit alkoholischem Kali erreicht man — allerdings unter völliger Zerstörung des Moleküls — die Abspaltung von Chlorwasserstoff. Dieses Verhalten erinnert an die Ergebnisse von Fieser⁸⁾, der bei dem

⁸⁾ Am. Soc. 59, 1016 (1937).

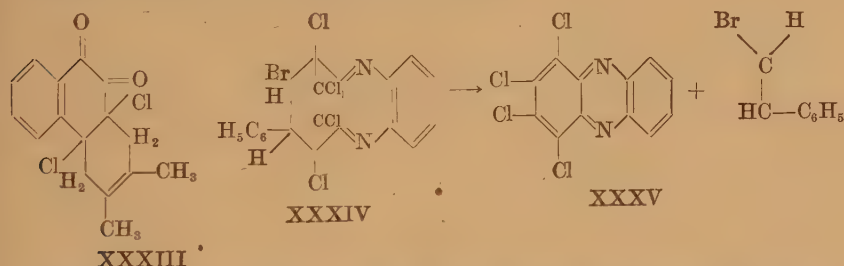
Additionsprodukt von Dimethylbutadien an 1,2-Dichlor- β -naphthochinon (XXXIII) ebenfalls die Abspaltung von Salzsäure unter Aromatisierung nicht erreichen konnte.

In weiteren Versuchen soll der besondere Bindungscharakter von Halogen an der Verknüpfungsstelle zweier Ringe studiert werden.

Retrodien-Zerfall von Chinoxalinen als Methode zum Aufbau substituierter Phenazin-Derivate

ω -Bromstyrol tritt mit $\text{Cl}_4\text{-o-Ch}$ nach Reaktionsschema B zu einem o-Diketoaddukt (III) zusammen, das mit o-Phenylendiamin ein Chinoxalinderivat (XXXIV) bildet. Bereits bei 190° findet eine rückläufige Abspaltung von Bromstyrol statt.

Man erhält auf diesem Wege in guter Ausbeute substituierte Phenazine, im vorliegenden Fall 1,2,3,4-Tetrachlor-phenazin (XXXV), eine Substanz, die auch durch Kondensation von Hexachlor-cyclohexendion mit o-Phenylendiamin und anschließender Aromatisierung zu erhalten ist und mit dem Produkt des Retrodien-Zerfalls keine Schmp.-Depression gibt.



Einen völlig analogen Retrodien-Zerfall zeigen die Chinoxaline der o-Diketone aus $\text{Cl}_4\text{-o-Ch}$ mit Cyclopentadien bzw. Tetrabrom-o-chinon mit Styrol und Butadien sowie das Addukt aus Trichlor-methyl-o-chinon und Cyclopentadien. Das Chinoxalin, das sich von dem Addukt aus $\text{Cl}_4\text{-o-Ch}$ und Phenylacetylen (IV) ableitet, zeigt im Einklang mit der Doppelbindungsregel von O. Schmidt in der Schmelze keinen Retrodien-Zerfall⁹⁾.

Umsetzung von gemischt substituierten Methyl- und Halogen-o-benzochinonen mit Olefinen

Zur Prüfung des Einflusses der Substituenten auf den Reaktionsverlauf haben wir folgende o-Benzochinone mit einer Auswahl von Olefinen umgesetzt:

⁹⁾ Vgl. Retrodien-Zerfall in der Fulven-Reihe. K. Alder und W. Trimborn, A. 566, 58 (1950).

Tetrabrom-o-chinon, Trichlor-methyl-o-chinon, Dichlor-dimethyl-o-chinon

Die Addukte an Tetrabrom-o-chinon entsprechen in jeder Hinsicht denen der Tetrachlor-Verbindung, wie sie in der Tab. auf S. 90—92 mit den Formelzahlen I, II, IV—XII, XIV, XV aufgeführt sind.

Die beiden anderen o-Chinone wurden nur mit Styrol, Inden und Cyclopentadien zur Reaktion gebracht. Im Falle des Cyclopentadiens wurden hier nur die Addukte nach Reaktionstyp B, entsprechend der Formel VI, isoliert.

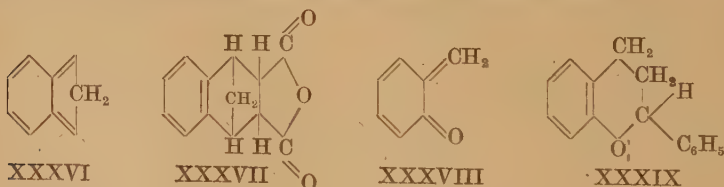
Die *endo*-Diketone, die sich von Dichlor-dimethyl-o-chinon ableiten, bilden keine Hydrate. Offenbar liegt dies daran, daß hier nicht beide Nachbarstellen zur Diketo-Gruppe durch Halogen substituiert sind (vgl. Chloral).*)

Versuch einer Deutung der Additionsvorgänge nach A bzw. B.

Zunächst ist auffällig, daß mit den untersuchten o-Benzochinonen die typischen dienophilen Komponenten wie Maleinsäureanhydrid oder Acryl-Derivate nicht reagieren. Dieses Verhalten erinnert an den Dehydro-indigo, der sich ebenfalls, wie Pummerer¹⁰⁾ gezeigt hat, wohl mit Styrol, nicht aber mit Maleinsäureanhydrid umsetzt.

Die Anlagerung von Maleinsäureanhydrid an Inden¹¹⁾ bleibt unter den üblichen Bedingungen der Dien-Synthese aus, erfolgt aber bei hoher Temperatur (250°) und hat — wie die Konstitution des Endproduktes (XXXVII) wahrscheinlich macht — eine primäre Umlagerung des Indens zu einem o-Chinodimethid (XXXVI) zur Voraussetzung.

Auch die von Hultsch¹²⁾ beobachtete Umsetzung von Styrol und Saligenin zu α -Phenylchroman (XXXIX) verläuft bei hoher Temperatur und erst nach Umwandlung des letzteren in das o-Chinomethid (XXXVIII). Dieses äußert allerdings noch nicht die für das Cl₄-o-Ch charakteristische Selektivität dienophiler Komponenten gegenüber, da z. B. Styrol wie aber auch Maleinsäurederivate glatt — wenn auch erst bei höherer Temperatur — addiert werden.



*) Ob die Unbeständigkeit der nichtsubstituierten o-Chinone im Ablauf einer Reaktionsfolge nach A oder B zu sehen ist, wobei das o-Benzochinon eine Doppelrolle als Dien und dienophile Komponente übernehmen kann, soll noch geprüft werden. Es liegt nahe, die Beziehung zwischen natürlich vorkommenden o-Chinonen des Indols bzw. der Chinolin-chinone als Chromogen für Melanine bzw. Omo-chrome und Omatine im Sinne der Reaktionsschemata A bzw. B zu diskutieren und experimentell zu prüfen [vgl. Angew. Ch. 61, 442 (1949)].

¹⁰⁾ A. 544, 206 (1940).

¹¹⁾ K. Alder, F. Pascher und H. Vagt, B. 75, 1501 (1942).

¹²⁾ J. pr. 158, 275 (1941).

Hieran schließen sich eng die Versuche von Schönberg³⁾ an, der gezeigt hat, daß man an Benzil bzw. 9,10-Phenanthrenchinon im Sonnenlicht Olefine addieren kann, deren Reaktionsvermögen — wie eine Durchsicht der umgesetzten Olefine ergibt — gebunden ist an die Abwesenheit eines Carbonyls in Konjugation zur CC-Doppelbindung.

Letztere Umsetzungen, die zu ihrem Ablauf der Aktivierung durch Licht bedürfen, können, wie Schönberg bereits andeutet und Eugen Müller¹³⁾ ausführlich erörtert, über aktivierte Formen (Ylide oder π -Komplexe oder angeregte Triplettzustände) erfolgen, worunter man 2 „vereinzelte“ Elektronen mit parallelem Spin verstehen kann.

Mit dieser angeregten Form reagiert das Olefin zu Derivaten des Phenanthro-dioxans (Schönberg) (XVIII) bzw. Chromans (Hultzsch) (XXXIX).

Die Triebkraft für diesen Reaktionsablauf ist zweifellos das Bestreben der Molekeln, in den energiearmen aromatischen Zustand zurückzukehren, eine Tendenz, die im tetrasubstituierten o-Benzo-chinon so dominierend in den Vordergrund zu treten scheint, daß sich bereits bei Zimmertemperatur in kräftig exothermer Reaktion die Additionen vollziehen. Ob und in welcher Weise die olefinische Komponente aktiviert wird, ist noch ungewiß.

Die Umsetzung nach dem Reaktionsschema B ist in formaler Hinsicht eine Dien-Reaktion. Die alleinige Anwesenheit von 4 Substituenten dürfte die Reaktionsspezifität nicht so weit bestimmen, daß Maleinsäureanhydrid und Acryl-Derivate nicht mehr addiert werden können. Wird doch Maleinsäureanhydrid leicht an Ergosterin addiert¹⁴⁾, an dessen Dien-System nicht weniger als 4 Verzweigungen ansetzen^{15), 16)}.

Bei den o-Chinonen kann man — und dies soll zunächst nur als Arbeitshypothese gelten — eine Wechselwirkung zwischen Dien-System im Ring und der konkurrierenden exocyclischen o-Dicarbonyl-Struktur annehmen. Wie Tab. 1 zeigt, stehen beim Cyclopentadien die beiden Reaktionstypen gleichberechtigt nebeneinander.

Eine wesentliche Eigenschaft haben die Reaktionsabläufe A und B mit den Dien-Synthesen gemeinsam. In der ersten Phase der Reaktion tritt fast immer eine deutliche Dunkelfärbung ein, die im Einklang mit den Vorstellungen von Diels und Alder¹⁷⁾ wohl darauf zurückzuführen ist, daß der endgültigen Neuverknüpfung der Valenzen die Bildung eines lockeren Addukts von besonderem Resonanzcharakter vorausgeht.

Daß die für o-Benzochinone typische Verknüpfung der funktionellen Gruppen im Ring eine unerläßliche Voraussetzung zum Ablauf einer Reaktion nach A oder B darstellt, geht daraus hervor, daß *cis,cis*-Tetrachlor-muconsäure¹⁸⁾ (auch hier stehen 2 Carbonyle in Konjugation zu einem konjugierten CC-Doppelbindungssystem) mit den als reaktionsbereit befundenen Olefinen (Styrol, Inden, Cyclopentadien) nicht reagiert. Der negative Ausgang dieser Versuche kann allerdings auch damit zusammenhängen, daß sich die *cis,cis*-Tetrachlor-muconsäure durch Lactonisierung der Umsetzung mit den Olefinen entzieht.

¹³⁾ Fortschritte d. Chem. Forschung Bd. I.

¹⁴⁾ A. Windaus und A. Lüttringhaus, B. 64, 850 (1931); A. Windaus, H. Inhoffen und S. v. Reichel, A. 510, 248 (1934).

¹⁵⁾ Vgl. auch Dien-Synthesen mit Tetraphenyl-cyclopentadienon. W. Dilthey, B. 66, 1627 (1933), B. 67, 495, 1959, 2004 (1934), B. 68, 1159 (1935), J. pr. 148, 53 (1937).

¹⁶⁾ Vgl. auch Tetrachlor-cyclopentadienon. Th. Zincke, B. 26, 515 (1893), A. 272, 243 (1893), A. 367, 1 (1909), A. 394, 7 (1912).

¹⁷⁾ Vgl. K. Alder, „Die Methoden d. Dien-Synthese“ i. Handbuch d. biolog. Arbeitsmethoden, Abt. I, 2, II₂.

¹⁸⁾ P. Karrer, Helv. 32, 1019 (1949).

Über die Dehydrierung mit tetrahalogenierten o-Chinonen

Bekanntlich kann man auf einfachste Weise mit Chloranil als Wasserstoffacceptor Dehydrierungen durchführen. Es lag nahe, die ebenfalls leicht zugänglichen tetrahalogenierten o-Chinone auf ihre Eignung als Dehydrierungsmittel zu prüfen¹⁹⁾. Es läßt sich zeigen, daß Cyclohexadien, Dialin und Tetralin in Tetrachlorkohlenstoff bzw. Benzol glatt in die aromatischen Grundkohlenwasserstoffe und Tetrachlor-brenzkatechin umgewandelt werden. Als Nebenprodukte erhält man mit Cyclohexen und Cyclohexadien noch Verbindungen, die im Versuchsteil näher beschrieben sind.

Chinhydrone der Tetrahalogen-o-benzochinone

Bereits Zincke¹⁹⁾ hat beobachtet, daß Tetrachlor-o-chinon mit Dimethylanilin tief gefärbte Chinhydrone bildet. Es läßt sich leicht zeigen, daß — übrigens analog dem Chloranil — auch aliphatische tertiäre Amine, z. B. Triäthylamin zur Chinhydronebildung befähigt sind.

Dieser Vorgang ist wohl derart zu deuten, daß die einsamen Elektronen am Stickstoff mehr oder weniger an der Diketo-Struktur anteilig werden und damit die p- und o-Chinone in einen Zustand versetzen, der zwischen aromatischer und chinoider Struktur liegt und dann durch eine besonders intensive Lichtabsorption gekennzeichnet ist.

Das dem p-Benzo-chinhydrone entsprechende o-Benzo-chinhydrone ist bereits von Zincke¹⁹⁾ und später von Jackson²⁰⁾ aus Tetrachlor-o-chinon und Tetrachlor-brenzkatechin dargestellt worden.

Vor kurzem haben Criegee und Klonk²¹⁾ gezeigt, daß α -Oxyketone in Gegenwart von Sauerstoff und Erdalkalitionen zur Bildung gefärbter Komplexe befähigt sind.

Michaelis und Gramick²²⁾ haben kurz vorher gezeigt, daß 9,10-Phenanthrenchinon und sein Reduktionsprodukt mit Calciumhydroxyd z. B. grüne Phenanthren-merichinone bilden.

Ein Gemisch aus Tetrachlor-o-chinon und dem zugehörigen Brenzkatechin-Derivat gibt in Dioxan mit gesättigter Barytlösung eine blaugrüne Färbung, die wir auch auf Merichinon-Bildung zurückführen.

Umsetzung von N-Alkylindol mit Tetrachlor-o-chinon

Zwischen N-Methyl- bzw. N-Aethyl-indol und Cl_4 -o-Ch vollzieht sich unter Bildung einer tiefgefärbten Zwischenverbindung eine

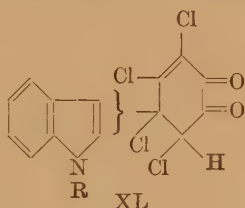
¹⁹⁾ Vgl. B. 20, 1776 (1887).

²⁰⁾ Am. Soc. 39, 497 (1908).

²¹⁾ A. 564, 1 (1949).

²²⁾ Am. Soc. 70, 624 (1948).

Umsetzung, die zu einem schön kristallisierten, bichromatfarbenen Addukt führt. Dieses ist außerordentlich empfindlich gegen Säuren und Laugen, sogar gegen so schwache Basen wie o-Phenylendiamin, so daß wegen der stets erfolgenden Bildung schwarzer amorpher Produkte eine Aussage über die Konstitution auf chemischem Wege bis jetzt nicht möglich war. Das UV-Absorptionsspektrum weicht wesentlich von dem der o-Diketone ab, so daß wir heute annehmen müssen, daß diese Addukte nicht in die Klasse der Diketone einzureihen sind, sondern wahrscheinlich auf dem Wege der substituierenden Addition¹⁷⁾ zustande kommen (XL).



Es liegt auf der Hand, daß die Kenntnis dieses Additionsvorganges möglicherweise Einblick in den Mechanismus der Melaninbildung vermittelt. Wir wollen deshalb diese Umsetzung noch genauer untersuchen.

Es ist uns eine angenehme Pflicht, den Farbwerken Höchst, insbesondere Herrn Dr. G. Ehrhart und Herrn Dr. E. Fischer für die tatkräftige Förderung dieser Untersuchungen zu danken.

Frl. Marx, die einen großen Teil der Analysen durchgeführt hat, sprechen wir auch an dieser Stelle unseren Dank aus.

Beschreibung der Versuche

Bei der Durchführung der im folgenden beschriebenen Additionsreaktionen wurden die Komponenten in Benzol gelöst oder auch ohne Lösungsmittel zur Einwirkung gebracht. Das Olefin wurde jeweils im Überschuß angewandt. Je nach der Reaktionsfähigkeit der Komponenten wurde bei Temperaturen zwischen 20° und 100° gearbeitet. Bei höheren Temperaturen wurden wegen der Zersetzlichkeit der o-Chinone keine Versuche durchgeführt. In den weit-aus meisten Fällen trat die Reaktion schon innerhalb weniger Minuten ein und konnte in allen Fällen an der Farbänderung von rot nach gelb in ihrem Fortschreiten beobachtet werden.

Bei allen Reaktionen, die zur Bildung von Diketonen (Reaktionstyp B) führten, erwies es sich als zweckmäßig, nach dem Farbumschlag der Reaktionslösung etwas Wasser zuzusetzen, um die Diketon-Addukte in Form ihrer gut kristallisierenden und in Benzol unlöslichen Hydrate zur Abscheidung zu bringen.

In den meisten Fällen, bei denen keine Kristallabscheidung aus benzolischer Lösung nach Wasserzusatz erfolgte, lagen Ätheraddukte (Reaktionstyp A) vor, die im allgemeinen nach Abdampfen des Benzols durch Anreiben mit Methanol oder Essigester zur Kristallisation gebracht wurden.

Diketone, die keine Hydrate bildeten, wurden als Chinoxaline aus methanolisch-essigsaurer Lösung abgeschieden und in ihrer Ausbeute bestimmt.

Beispiele: IV, VI, VIII und die VI und VIII entspr. Brom-Derivate.

Chinoxaline. Zum Nachweis der o-Diketö-Gruppierung wurden sämtliche beschriebenen Diketone in etwa der dreifachen Menge gleicher Teile Methanol und Eisessig gelöst und mit überschüssiger konz. methanolischer o-Phenylendiaminlösung versetzt. Nach dem Erwärmen auf 100° schied sich nach wenigen Minuten das Chinoxalin ab. Eisessig spielt in diesem Falle nicht nur die Rolle eines Lösungsmittels, sondern bewirkt auch die Dehydratisierung, denn die wasserfreien Diketone lassen sich auch in Abwesenheit von Eisessig kondensieren.

Sämtliche im folgenden beschriebenen Chinoxaline lösen sich mit gelber bis orangeroter Farbe in konz. Schwefelsäure auf. Diese Eigenschaft teilen sie mit bereits beschriebenen Chinoxalinen.

Phenylhydrazone. Die Phenylhydrazonbildung erfolgt im allgemeinen nach Auflösung in der dreifachen Menge Eisessig bei 100° und ist durchschnittlich in 5 Minuten beendet. Beim Erkalten scheiden sich die Monophenylhydrazone in leuchtend gelben Kristallen ab.

Dehydratisierung. Zur Bestimmung des Wassergehalts wurden die Diketonhydrate in einer Trockenpistole über Phosphorpentoxyd bei 80–135°, je nach dem Schmp. der Substanz, bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die wasserfreien Diketone sind intensiv kanariengelb.

Additionen an Tetrachlor-o-chinon²⁰⁾

1. Addition von Styrol (I)

10 g Cl₄-o-Ch, in 75 ccm Benzol gelöst, werden mit 10 ccm stabilisiertem Styrol (1% Hydrochinon) versetzt. Hierbei färbt sich die Lösung zunächst dunkler und nach kurzem Sieden (Wasserbad 15 Min.) gelborange. Das Addukt kristallisiert nach Zusatz von 2 ccm Wasser im Laufe von 24 Stunden als Hydrat aus. Die Kristalle sind farblose, gut ausgebildete Stäbchen, die durch Waschen mit kaltem Benzol leicht rein erhalten werden können. Das farblose Addukt löst sich in heißem

Benzol unter Dehydratisierung mit gelber Farbe und erscheint beim Erkalten nur als mikrokristallines Pulver. Ausbeute 11,8 g (79% d. Th.). Schmp. 168—170° unter Gelbfärbung und Gasentwicklung (sintert ab 162—165°).

$C_{14}H_8O_2Cl_4 \cdot H_2O$ (367,9)	Ber. C 45,7	H 2,7	Cl 38,6	H_2O 4,9
	Gef. » 45,7	» 2,9	» 37,5	» 5,7

Der zu hoch gefundene Wasserwert kommt dadurch zustande, daß die Substanz beim Trocknen (130°) sublimiert. Das wasserfreie Diketon ist kanariengelb und schmilzt bei 133°.

Chinoxalin. Feine, farblose Nadeln aus Methanol. Schmp. 184°.

$C_{20}H_{12}N_2Cl_4$ (422,0)	Ber. C 57,0	H 2,8	N 6,6
	Gef. » 56,9	» 2,9	» 6,7

Phenylhydrazon. Leuchtend gelbe Nadeln aus Benzol-Methanol. Schmp. 230°.

$C_{20}H_{14}ON_2Cl_4$ (440,0)	Ber. C 54,6	H 3,2	N 6,4
	Gef. » 54,4	» 3,4	» 6,4

2. Addition von Inden (II)

Dieses Addukt wird unter Einhaltung der für das Styroladdukt (I) oben wiedergegebenen Bedingungen erhalten. Die Dunkelfärbung der Lösung beim Zusammengeben der Reaktionspartner ist bei dieser Addition besonders deutlich. Die Dehydratisierung erfolgt leichter als bei dem entsprechenden Styroladdukt (I). Auch Sonnenbestrahlung bewirkt bereits eine oberflächliche Gelbfärbung. Ausbeute 61% d. Th. Gedrungene farblose Kristalle. Schmp. 110—113° unter Gelbfärbung und Gasentwicklung (sintert ab 107°). U.V.-Spektrum siehe Fig. 1 auf S. 109.

$C_{15}H_8O_2Cl_4 \cdot 3 H_2O$ (415,9)	Ber. C 43,3	H 3,4	H_2O 13,0
	Gef. » 43,7	» 3,8	» 14,3

Chinoxalin. Farblose Nadeln aus Methanol. Schmp. 214° (u. Z.).

$C_{21}H_{12}N_2Cl_4$ (434,0)	Ber. C 58,2	H 2,8	N 6,5
	Gef. » 58,0	» 3,1	» 6,4

Phenylhydrazon. Leuchtend gelbe Nadeln aus Methanol-Eisessig. Schmp. 226° (u. Z.).

$C_{21}H_{14}ON_2Cl_4$ (452,0)	Ber. N 6,2	Gef. N 6,3
--------------------------------	------------	------------

3. Addition von ω -Bromstyrol²³⁾ (III)

Eine Mischung von 3 g Cl_4 -o-Ch, 5 ccm Benzol und 5 g Bromstyrol wird eine halbe Stunde lang auf dem Wasserbad erwärmt. Nach Zusatz von Wasser kristallisiert aus dem öligen, gelbbraunen Produkt innerhalb von 24 Std. das Diketonhydrat aus. Dieses läßt sich mit Benzol rein weiß waschen. Ausbeute 60% d. Th. Farblose Prismen, die bei 150° unter Gelbfärbung und Gasentwicklung schmelzen. (Wird ab 125° gelb.)

$C_{14}H_7O_2Cl_4Br \cdot H_2O$ (446,9)	Ber. C 37,6	H 2,0	H_2O 4,0
	Gef. » 37,3	» 2,3	» 5,4

Chinoxalin (XXXIV). Farblose Tafeln aus Methanol. Schmp. 175° (u. Z.). Wird ab 150° gelb und erstarrt oberhalb 180° wieder zu gut ausgebildeten gelben Kristallen von Tetrachlorphenazin (XXXV).

$C_{20}H_{11}N_2Cl_4Br$ (501,0)	Ber. C 48,0	H 2,2
	Gef. » 48,1	» 2,4

²³⁾ Dargestellt nach C. Glaser, A. 154, 155 (1870).

Trichlor-dihydrochinoxalin. Als Nebenprodukt bei der Chinoxalinbildung entsteht eine Verbindung, die in fast allen Lösungsmitteln unlöslich ist und so leicht abgetrennt werden kann. Die Analyse weist darauf hin, daß ein Dihydrochinoxalin durch Abspaltung von HBr und Kondensation unter Austritt von HCl und Wasser entstanden ist. Verfilzte Nadeln. Schmp. 335°.

$C_{20}H_{11}ON_2Cl_3$ (401,6)	Ber. C 59,8	H 2,7	N 7,0
	Gef. » 59,7	» 2,8	» 6,7

4. Addition von Phenylacetylen²⁴⁾ (IV)

Beim Erhitzen der beiden Komponenten in molarem Verhältnis — allein oder in wenig Benzol gelöst — tritt bald Entfärbung ein. Alle Versuche, ein kristallisiertes Hydrat zu erhalten, verliefen negativ. Das Addukt wurde deshalb als Chinoxalin isoliert.

Chinoxalin. Zum Unterschied von den übrigen Diketonen tritt die Kondensation bereits in methanolischer Lösung in der Kälte ein. Schwach rosa gefärbte Kristalle aus Benzol. Schmp. 225°.

$C_{20}H_{10}N_2Cl_4$ (420,0)	Ber. C 57,2	H 2,4	N 6,7	Cl 33,7
	Gef. » 57,5	» 2,6	» 6,7	» 32,2

5. Addition von Acenaphthylen*)

5 g Cl_4 -o-Ch, in 10 ccm Benzol gelöst, werden mit einer Lösung von 4 g Acenaphthylen in 15 ccm Benzol versetzt. Die Lösung färbt sich zunächst intensiv braun und erstarrt nach 1—2tägigem Stehen zu einem dunkelbraunen Kristallbrei. Aus Benzol unter Zusatz von Wasser umkristallisiert, bildet das Diketonhydrat büschelförmige Nadeln vom Schmp. 268° (wird ab 140° gelb).

Das wasserfreie Diketon ist kanariengelb und schmilzt ebenfalls bei 268°.

$C_{18}H_8O_2Cl_4$ (398,0)	Ber. C 54,3	H 2,0
	Gef. » 53,7	» 2,2

Chinoxalin. Farbloses Kristallpulver vom Schmp. 254° (u. Z.).

$C_{24}H_{12}N_2Cl_4$ (470,0)	Ber. C 61,3	H 2,6	N 6,0
	Gef. » 61,2	» 2,6	» 5,9

6. Addition von Butadien

a) *Umsetzungsprodukt 2:1* (VII). Beim Einleiten von Butadien in eine Lösung von 20 g Cl_4 -o-Ch in 250 ccm Benzol erwärmt sich diese auf etwa 40°, wobei die Farbe bald nach gelb umschlägt. Da auch nach mehrtägigem Stehen keine Kristallisation erfolgte, wurde das Lösungsmittel abgedampft und der zähe Rückstand mit Methanol angerieben. Dabei schied sich ein prächtig kristallisierter Körper ab, der leicht abgetrennt werden konnte. Ausbeute 10% d. Th.

Lange, farblose Stäbchen aus Methanol oder Essigester. Schmp. 132°.

$C_{14}H_{12}O_2Cl_4$ (353,9)	Ber. C 47,5	H 3,4	Cl 40,1
	Gef. » 47,5	» 3,9	» 42,2

b) *Umsetzungsprodukt 1:1* (VIII). Das Filtrat des Adduktes 2:1 (VII) gab mit o-Phenylendiamin ein Chinoxalin, das sich von einem Diketon der Zusammensetzung 1:1 ableitete. Ausbeute 12% d. Th. Feine farblose Nadelchen aus Methanol. Schmp. 204° unter Gelbfärbung.

$C_{16}H_{10}N_2Cl_4$ (372,0)	Ber. C 51,7	H 2,7	N 7,5
	Gef. » 51,9	» 3,0	» 7,5

²⁴⁾ Dargestellt nach W. Manchot, A. 387, 279 (1912).

*) Diplomarbeit E. Lingnau.

Der Versuch, das Diketon in Substanz zu isolieren, verlief negativ, da zu etwa 80%, vielleicht durch Mischpolymerisation entstandene, halogenhaltige Harze die Kristallisation verhinderten.

7. Addition von Cyclopentadien

a) *Umsetzungsprodukt Reaktionstyp A (V)*. 20 g $\text{Cl}_4\text{-o-Ch}$ und 15 ccm Cyclopentadien werden in je 60 ccm Benzol gelöst und auf dem Wasserbad zur Reaktion gebracht. Selbst nach tagelangem Stehen tritt keine Kristallisation ein. Das Benzol wird abgedampft und der zähe, schwachgelbe Rückstand mit Methanol angerieben. Es scheiden sich Kristalle ab, die aus Methanol umgelöst werden. Ausbeute 64% d. Th. Farblose Nadeln, die bei 109° schmelzen.

$\text{C}_{11}\text{H}_6\text{O}_2\text{Cl}_4$ (311,9)	Ber. C 42,3	H 1,9	Cl 45,5
	Gef. » 42,1	» 2,0	» 45,6

b) *Umsetzungsprodukt Reaktionstyp B (VI)*. Nach Abscheidung von V kann aus dem methanolischen Filtrat ein Chinoxalin erhalten werden. Ausbeute 23% d. Th. Prächtige, stark lichtbrechende Prismen. Schmp. 215° (u. Z.).

$\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{Cl}_4$ (384,0)	Ber. C 53,2	H 2,6	N 7,3
	Gef. » 53,2	» 2,9	» 7,5

Das Diketon selbst konnte nicht gefaßt werden.

8. Addition von 2,3-Dimethylbutadien (IX)

Um die Heftigkeit der Reaktion abzuschwächen, mit der die beiden Komponenten in unverdünntem Zustand reagieren, werden 20 g $\text{Cl}_4\text{-o-Ch}$ in 100 ccm Benzol gelöst und mit 30 ccm Dimethylbutadien bis zur Gelbfärbung erwärmt. Nach Abdampfen des Benzols und Anreiben mit Methanol erstarrt die Masse zu einem festen Kristallkuchen. Farblose Stäbchen aus Methanol. Aus Essigester erhält man cm-lange Kristalle. Ausbeute 22 g (84% d. Th.). Schmp. 132° .

$\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{Cl}_4$ (410,0)	Ber. C 52,7	H 4,9
	Gef. » 52,8	» 5,1

9. Addition von 1,4-Diphenylbutadien²⁵⁾ (X)

Wenn man eine Mischung von je $\frac{1}{100}$ Mol der beiden Komponenten mit einem ccm Benzol befeuchtet und auf 100° erwärmt, so tritt bald Reaktion ein, wobei sich das Gemisch zunächst verflüssigt und dann bald zu einer braungelben Masse erstarrt. Aus Methanol-Essigester farblose Nadeln vcm Schmp. 146° .

$\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{Cl}_4$ (452,0)	Ber. C 58,5	H 3,1
	Gef. » 58,8	» 3,1

10. Addition von asymm. Diphenyläthylen²⁶⁾ (XI)

5 g $\text{Cl}_4\text{-o-Ch}$, 2 ccm asymm. Diphenyläthylen und 2 ccm Benzol werden auf dem Wasserbad erwärmt. Unter Aufsieden entfärbt sich die Lösung und erstarrt beim Abkühlen zu in Methanol fast unlöslichen Kristallen. Aus Essigester-Methanol umkristallisiert schmilzt das Addukt bei 240° .

$\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{Cl}_4$ (426,0)	Ber. C 56,4	H 2,8
	Gef. » 56,4	» 2,8

11. Addition von Stilben²⁷⁾ (XII)

In molarem Verhältnis geben die beiden Komponenten bei 100° zunächst eine dunkel gefärbte Schmelze, die nach etwa einstündigem Erhitzen zu einer hell-

²⁵⁾ Dargestellt nach Org. Synth. II, 229.

²⁶⁾ Dargestellt nach Org. Synth. I, 221.

²⁷⁾ Dargestellt nach Th. Curtius, J. pr. (2) 39, 45 (1889).

braunen Masse erstarrt. Durch mehrfaches Umkristallisieren aus Essigester läßt sich eine farblose, in schön ausgebildeten, durchsichtigen Prismen kristallisierende Substanz gewinnen, die bei 185° schmilzt.

$C_{20}H_{12}O_2Cl_4$ (426,0)	Ber. C 56,4	H 2,8
Gef. » 56,4	» 3,0	

12. Addition von Tolan²⁸⁾ (XIII)

In der Schmelze reagieren die Reaktionspartner im Gegensatz zur Umsetzung mit Stilben ohne wesentliche Farbänderungen. Durch Anreiben mit Methanol kristallisiert ein farbloser Stoff in schönen Nadelchen aus, der aber noch nicht einheitlich ist. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Essigester wird das Addukt in derben, parallel angeordneten Kristallen erhalten. Schmp. 187°.

Die Verschiedenheit von XII wurde durch Mischschmp. (169°) bewiesen.

$C_{20}H_{10}O_2Cl_4$ (424,0)	Ber. C 56,6	H 2,4
Gef. » 56,6	» 3,1	

13. Addition von ω -Äthoxystyrol²⁴⁾ (XIV)

Molare Mengen der beiden Reaktionspartner reagieren allein oder in wenig Benzol gelöst rasch unter starker Erwärmung, wobei die Farbe nach gelbbraun umschlägt. Aus dem öligen Reaktionsprodukt scheidet sich im Verlauf einer Woche eine farblose Kristallmasse ab, die sich leicht mit Benzol und Methanol reinigen läßt. Aus Methanol kristallisiert das Addukt in gedrungenen, farblosen Kristallen vom Schmp. 110°.

$C_{16}H_{12}O_3Cl_4$ (394,0)	Ber. C 48,8	H 3,1
Gef. » 48,9	» 3,2	

14. Addition von Cumaron (XV)

In molarem Verhältnis liefern die beiden Komponenten eine tieffarbige Schmelze. Nach 5–6stündigem Erhitzen erkennt man das Ernde der Reaktion daran, daß das Reaktionsgemisch vollständig zu einer gelbbraunen Masse erstarrt. Schmp. 162°.

$C_{14}H_6O_3Cl_4$ (363,9)	Ber. C 46,2	H 1,7
Gef. » 46,4	» 1,8	

15. Addition von N-Methylindol²⁹⁾ (XVI)

Die beiden Komponenten (je $\frac{1}{100}$ Mol) werden in je 60 ccm Benzol gelöst und in der Kälte zusammengegeben. Es tritt rasch Dunkelfärbung ein, die sich nach wenigen Minuten nach braunorange aufhellt. Gleichzeitig scheiden sich gelbe Kristalle ab, die aus Benzol umkristallisiert werden können. Das so gewonnene Addukt enthält Kristallbenzol und wird aus Azeton lösungsmittelfrei erhalten. Ausbeute 24%. Goldgelbes Kristallpulver. Schmp. 163° (u.Z.).

$C_{15}H_9O_2NCl_4$ (377,0)	Ber. C 47,8	H 2,4	N 3,7
Gef. » 47,9	» 2,6	» 4,0	

16. Addition von N-Äthylindol²⁹⁾ (XVII)

Die Reaktion nimmt den gleichen Verlauf wie mit N-Methylindol. Aus Dioxan oder Tetrahydrofuran umkristallisiert, bildet das Addukt ein goldgelbes Pulver, das bei 144° (u. Z.) schmilzt.

$C_{16}H_{11}O_2NCl_4$ (391,0)	Ber. C 49,2	H 2,8	N 3,6
Gef. » 49,6	» 3,2	» 3,5	

²⁸⁾ Dargestellt nach P. Lipp, B. 56, 568 (1923).

²⁹⁾ Dargestellt nach R. Weißgerber, B. 43, 3520 (1911).

Additionen an Tetrabrom-o-chinon²⁰⁾

1. *Styrol* (analog I). $\text{Br}_4\text{-o-Ch}$ löst sich in der gleichen Gewichtsmenge Styrol in der Kälte glatt auf. Schon nach kurzer Zeit tritt Erwärmung ein, die durch Kühlung mit Leitungswasser auf 40—50° gehalten wird. Nach wenigen Minuten erstarrt das Reaktionsgemisch zu einer gelben Kristallmasse. Aus benzolischer Lösung scheidet sich das Diketon nach Zusatz von Wasser als farbloses Hydrat ab. Ausbeute 91% d. Th. Farblose Stäbchen. Schmp. 164° unter Gelbfärbung und Gasentwicklung (sintert ab 158°).

$\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2\text{Br}_4 \cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (555,1)	Ber. C 30,3	H 2,0	H_2O 4,9
Gef. » 30,5	» 2,3	» 5,1	

Chinoxalin. Farblose gedrungene Kristalle aus Methanol, die bei 204° unter Gelbfärbung schmelzen.

$\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{Br}_4$ (600,2)	Ber. C 40,0	H 2,0
Gef. » 40,2	» 2,3	

Phenylhydrazon. Leuchtend gelbe Nadeln aus Eisessig. Schmp. 230° (u. Z.)

$\text{C}_{26}\text{H}_{14}\text{ON}_3\text{Br}_4$ (618,2)	Ber. N 4,5	Gef. N 4,7
--	------------	------------

2. *Inden* (analog II). Die Umsetzung mit Inden verläuft völlig analog wie oben beim Styroladdukt beschrieben. Aus Benzol und Wasser scheidet sich ein Dihydrat ab. Farblose rhombische Tafeln. Ausbeute 79% d. Th. Schmp. 104—108° (u. Z.). (Wird ab 75° gelb.)

$\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{Br}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (576,1)	Ber. C 31,3	H 2,1	H_2O 6,2
Gef. » 31,4	» 2,3	» 6,1	

Chinoxalin. Farblose gedrungene Kristalle aus Methanol. Schmp. 224° unter Dunkelfärbung.

$\text{C}_{21}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{Br}_4$ (612,2)	Ber. C 41,2	H 2,0
Gef. » 41,4	» 2,2	

Phenylhydrazon. Leuchtend gelbe Nadelbüschel aus Essigester. Schmp. 228° (u. Z.).

$\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{ON}_3\text{Br}_4$ (630,2)	Ber. N 4,4	Gef. N 4,6
--	------------	------------

3. *Phenylacetylen* (analog IV). Eine Lösung von je $\frac{1}{100}$ Mol der beiden Komponenten in 20 cem Benzol wird 15—20 Minuten erhitzt. Aus der gelben Lösung scheiden sich nach Wasserzusatz innerhalb von 24 Stunden feine farblose Nadeln ab. Die Analyse und der Trocknungsversuch sprechen dafür, daß das Diketonhydrat noch ein Kristallbenzol enthält. Schmp. 96° (u. Z.).

$\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_2\text{Br}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ (622,0)	Ber. C 38,5	H 1,9	$\text{H}_2\text{O} + \text{C}_6\text{H}_6$ 6,5
Gef. » 38,1	» 2,0	» 6,7	

Das getrocknete Diketon ist gelb und schmilzt bei 175°.

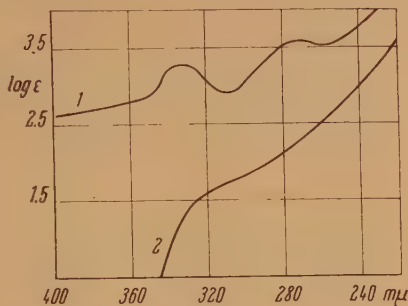


Fig. 1*)

1: (XVII) 2: (II) wasserfrei

*) Für die Aufnahme der Absorptionsspektren Fig. 1 haben wir Herrn Dipl.-Chem. H. L. Schläfer, Phys. Chem. Inst., Frankfurt/M., zu danken.

Dihydro-chinoxalin. Bereits in der Kälte tritt unter Abscheidung einer farblosen Substanz Kondensation mit o-Phenylendiamin ein. Die Analyse macht es wahrscheinlich, daß bei der Kondensation nicht wie üblich 2 Molekeln Wasser, sondern 1 Molekel HBr und 1 Molekel Wasser abgespalten wurden. Verfilzte Nadeln aus Nitrobenzol. Schmp. 325°.

$C_{20}H_{11}ON_2Br_3$ (535,2)	Ber. C 44,9	H 2,1	N 5,2
Gef. » 44,7	» 2,1	» 5,2	

4. *Butadien.* a) *Umsetzungsprodukt 2:1* (analog VII). Die Umsetzung mit Br_4 -o-Ch verläuft völlig analog der bereits beschriebenen Addition an Cl_4 -o-Ch (VII). Farblose Stäbchen aus Methanol, die bei 138° schmelzen. Die Ausbeute beträgt ebenfalls 10% d. Th., daneben 80% einer harzigen Masse.

$C_{14}H_{12}O_2Br_4$ (532,1)	Ber. C 31,6	H 2,3
Gef. » 32,0	» 2,4	

b) *Umsetzungsprodukt 1:1* (analog VIII). Die Isolierung des Chinoxalins erfolgt völlig analog der Umsetzung mit Cl_4 -o-Ch (VIII). Feine farblose Nadeln aus Methanol-Essigester. Schmp. 207° (u. Z.).

$C_{18}H_{10}N_2Br_4$ (550,1)	Ber. C 35,0	H 1,8
Gef. » 35,0	» 1,9	

5. *2,3-Dimethylbutadien* (analog IX). Die Komponenten werden ohne Lösungsmittel in molarem Verhältnis in der Kälte zur Reaktion gebracht. Es tritt rasch Erwärmung ein, die durch Außenkühlung gemildert werden muß. Das zähe Reaktionsprodukt wird beim Anreiben mit Essigester kristallin und zeigt aus diesem Lösungsmittel unkristallisiert die gleichen derben Kristalle wie das Chloranaloge (IX). Schmp. 148°.

$C_{18}H_{20}O_2Br_4$ (588,2)	Ber. C 36,8	H 3,4
Gef. » 36,9	» 3,5	

6. *Cyclopentadien.* a) *Umsetzungsprodukt Reaktionstyp A* (analog V). Mit einer kalten Lösung von $\frac{1}{100}$ Mol Br_4 -o-Ch in 20 ccm Benzol reagiert Cyclopentadien unter starker Erwärmung. Das gebildete Ätheraddukt läßt sich aus Essigester-Methanol gut umkristallisieren. Kleine prismatische Kristalle, die bei 123° schmelzen.

$C_{11}H_8O_2Br_4$ (490,1)	Ber. C 27,0	H 1,2
Gef. » 27,0	» 1,3	

b) *Umsetzungsprodukt Reaktionstyp B* (analog VI). In analoger Weise wie bei der Umsetzung mit Cl_4 -o-Ch (VI) beschrieben, kann aus dem methanolischen Filtrat von oben ein Chinoxalin isoliert werden. Farblose Prismen aus Essigester. Schmp. 220° (u. Z.).

$C_{17}H_{10}N_2Br_4$ (562,2)	Ber. N 5,0	Gef. N 5,1
-------------------------------	------------	------------

7. *1,4-Diphenylbutadien* (analog X). Die Umsetzung erfolgt unter den gleichen Bedingungen wie bei Cl_4 -o-Ch (X) beschrieben. Farblose Nadeln aus Essigester. Schmp. 166°.

$C_{22}H_{14}O_2Br_4$ (630,2)	Ber. C 42,0	H 2,2
Gef. » 42,1	» 2,2	

8. *Stilben* (analog XII). In der Schmelze reagieren die Reaktionspartner wie bei der Umsetzung mit Cl_4 -o-Ch (XII) beschrieben. Gedrungene Kristalle vom Schmp. 217°.

$C_{20}H_{12}O_2Br_4$ (604,2)	Ber. C 39,8	H 2,0
Gef. » 40,1	» 2,0	

9. *Asymm. Diphenyläthylen* (analog XI). Kleine rhombische Kristalle aus Essigester-Methanol, die bei 238° schmelzen.

$C_{20}H_{12}O_2Br_4$ (604,2)	Ber. C 39,8	H 2,0
	Gef. » 39,9	» 2,2

10. *ω-Äthoxystyrol* (analog XIV). Farblose Tafeln aus Methanol und wenig Essigester. Schmp. 122°.

$C_{14}H_{12}O_3Br_4$ (572,2)	Ber. C 33,7	H 2,1
	Gef. » 34,0	» 2,0

11. *Cumaron* (analog XV). Innerhalb von 1—2 Stunden reagieren molare Mengen der beiden Komponenten in der Schmelze unter Bildung eines zähen Harzes, das mit Essigester aufgekocht, kristallin erstarrt. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Essigester schmilzt das Addukt bei 199°.

$C_{14}H_6O_3Br_4$ (542,1)	Ber. C 31,1	H 1,1
	Gef. » 31,2	» 1,3

Additionen an Trichlor-methyl-o-chinon³⁰⁾

1. *Styrol*. Im Gegensatz zu der Umsetzung mit Cl_3 -o-Ch (I) und Br_3 -o-Ch reagieren molare Mengen von Cl_3 -o-Ch und Styrol erst beim Erwärmen. Die Aufarbeitung führt zu einem farblosen Monhydrat. Wohl ausgebildete Stäbchen aus Benzol-Wasser. Schmp. 155—158° unter Gelbfärbung und Gasentwicklung (wird ab 120° gelb).

$C_{15}H_{11}O_2Cl_3 \cdot H_2O$ (347,5)	Ber. C 51,9	H 3,7
	Gef. » 52,4	» 4,0

Chinoxalin. Feine Nadelbüschel aus Essigester-Methanol. Schmp. 180°.

$C_{21}H_{15}N_2Cl_3$ (401,6)	Ber. C 62,9	H 3,7	N 7,0
	Gef. » 63,0	» 4,1	» 7,2

2. *Inden*. Auch bei dieser Addition tritt die Reaktion erst in der Wärme ein. Die übliche Aufarbeitung führt zu einem farblosen Hydrat. Schmp. 160° (u. Z.).

Chinoxalin. Feines Kristallpulver aus Essigester. Schmp. 224° (u. Z.)

$C_{22}H_{15}N_2Cl_3$ (413,6)	Ber. C 64,0	H 3,6	N 6,8
	Gef. » 64,2	» 3,8	» 6,9

3. *Cyclopentadien*. Das Chinon wird, in der fünffachen Menge Benzol gelöst, mit einem Überschuß von Cyclopentadien in der Kälte versetzt und erwärmt. Es tritt rasch Gelbfärbung ein. Nach Zusatz von Wasser und Petroläther scheidet sich das Addukt in fast farblosen rhombischen Tafeln ab. Schmp. 86° (u. Z.).

Chinoxalin. Durchsichtige, stark lichtbrechende Prismen aus Essigester. Schmp. 226° unter Gelbfärbung.

$C_{18}H_{13}N_2Cl_3$ (363,6)	Ber. C 59,5	H 3,6	N 7,7
	Gef. » 59,7	» 3,7	» 8,0

Additionen an Dichlor-dimethyl-o-chinon³⁰⁾³¹⁾

1. *Styrol*. Die Addition verläuft bei molarem Verhältnis der Reaktionskomponenten erst bei 100°. Der Versuch, auf üblichem Weg ein Hydrat zu erhalten, verlief negativ. Dagegen konnte das wasserfreie Diketon durch Zusatz von Petroläther in leuchtend gelben Kristallen erhalten werden. Schmp. 184—186°.

$C_{16}H_{14}O_2Cl_2$ (311,1)	Ber. C 61,9	H 4,5
	Gef. » 62,2	» 4,8

³⁰⁾ Dargestellt nach Th. Zinke, B. 27, 560 (1894).

³¹⁾ Dargestellt nach B. Francke, A. 296, 201 (1897).

Chinoxalin. Farblose Nadeln aus Methanol. Schmp. 151°.

$C_{22}H_{18}N_2Cl_2$ (381,1) Ber. N 7,4 Gef. N 7,6

2. *Inden*. Das Diketon-Addukt bildet sich unter den gleichen Reaktionsbedingungen, die sich auch bei der Umsetzung von Styrol bewährt haben. Aus Benzol-Petroläther gelbe, durchsichtige Prismen, die noch Kristallbenzol enthalten. Dieses wird i. V. bei 80° abgegeben. Schmp. 149°.

$C_{17}H_{14}O_2Cl_2$ (321,1) Ber. C 63,6 H 4,4
Gef. » 63,6 » 4,6

Chinoxalin. Feine farblose Nadeln vom Schmp. 197° (u. Z.).

$C_{23}H_{18}N_2Cl_2$ (393,1) Ber. N 7,1 Gef. N 7,1

3. *Cyclopentadien*. Im Gegensatz zu den Umsetzungen mit Cl_4 -o-Ch (V und VI), Br_4 -o-Ch und Cl_3 -o-Ch reagiert das Cyclopentadien mit Cl_2 -o-Ch in molarem Verhältnis auch ohne Lösungsmittel in der Kälte nicht. Erst beim Erwärmen tritt Farbumschlag ein. Aus Benzol-Petroläther gelbe Blätter. Schmp. 168°.

$C_{13}H_{12}O_2Cl_2$ (271,0) Ber. C 57,6 H 4,4
Gef. » 57,5 » 4,5

Chinoxalin. Farblose, rhombische Prismen aus Essigester. Schmp. 210° u. Z.

$C_{19}H_{16}N_2Cl_2$ (343,1) Ber. N 8,2 Gef. N 8,3

Abbaureaktionen zur Konstitutionsermittlung

Addukte nach Reaktionstyp B

1. Konstitutionsbeweis für das Styroladdukt (I)

a) Alkalische Aufspaltung zu 4,5-Dichlor-dihydro-diphenyl-dicarbonssäure-(3,6) (XXII)

36,6 g Diketon (I) werden mit überschüssiger 2 n-Natronlauge in der Kälte behandelt. Unter schwacher Erwärmung tritt Reaktion ein und das Diketon geht langsam in Lösung. Die Umsetzung wird durch gelindes Erwärmen auf dem Wasserbad beendet. Anteilweise Zugabe von verd. Säure zur erkalteten, alkalischen Lösung bewirkt zunächst Abscheidung dunkler harziger Produkte, weitere Säurezugabe führt zur Abscheidung einer farblosen Substanz, die aus verd. Alkohol wasserfrei kristallisiert. Farblose Stäbchen vom Schmp. 235°. Ausbeute 64% d. Th.

$C_{14}H_{10}O_4Cl_2$ (313,0) Ber. C 53,7 H 3,2 Cl 22,7 Äquiv. 2
Gef. » 53,8 » 3,3 » 22,6 » 2,2

Dimethylester. Entsteht in quantitativer Ausbeute mit ätherischer Diazomethan-Lösung. Farblose Stäbchen aus verd. Methanol. Schmp. 78°. UV.-Spektrum siehe Fig. 2 auf S. 114.

$C_{16}H_{14}O_4Cl_2$ (341,1) Ber. C 56,4 H 4,1 OCH_3 18,2
Gef. » 56,5 » 4,3 » 18,2

b) Oxydativer Abbau von XXII zu Benzoesäure

In sodaalkalischer Lösung wird die Dicarbonssäure zunächst in der Kälte, dann bei etwa 90° mit $KMnO_4$ oxydiert. Nach Ausäthern der angesäuerten Lösung erhält man eine durch harzige Beimengungen verunreinigte Substanz, die durch fraktionierte Destillation i. V. gereinigt wird und sich als Benzoesäure erweist (Mischschmp.).

c) Aromatisierung von XXII zur 4-Chlor-diphenyl-dicarbon-säure-(3,6) (XXIII)

Werden die Dicarbonsäure XXII oder ihr Ester drei Stunden lang mit überschüssiger 4 n wäßriger Natronlauge gekocht, so fällt nach dem Ansäuern ein farb- loser Stoff aus, der sich aus 50-proc. Methanol umkristallisieren läßt und derbe, prismatische Kristalle bildet. Schmp. 263°.

$C_{14}H_9O_4Cl$ (276,6)	Ber. C 60,5	H 3,3	Äquiv. 2,0
	Gef. » 60,8	» 3,6	» 1,9

Dimethylester. (Diazomethan). Farblose glänzende Blättchen aus Methanol. Schmp. 69°.

$C_{16}H_{13}O_4Cl$ (304,7)	Ber. C 63,1	H 4,3
	Gef. » 63,1	» 4,3

d) Ringschluß zur 2-Chlor-fluorenon-carbonsäure-(3) (XXIV)

Beim Destillieren der gut getrockneten Dicarbonsäure (XXIII) unter nor- malem Druck tritt zunächst Gasentwicklung und Abspaltung von Wasser ein. Dann geht ein Stoff über, der zu langen gelben Nadeln erstarrt.

Zum gleichen Produkt gelangt man, wenn man die Dicarbonsäure (XXIII) in konz. Schwefelsäure löst und bei 100° auf dem Wasserbad einige Minuten be- handelt, wobei eine intensive Gelbfärbung eintritt. Nach dem Erkalten wird auf Eis gegossen, und das abgeschiedene gelbe Produkt aus Methanol umkristallisiert. Verfilzte gelbe Nadelchen vom Schmp. 265°.

$C_{14}H_7O_2Cl$ (258,6)	Ber. C 65,0	H 2,7	Äquiv. 1,0
	Gef. » 65,0	» 2,9	» 1,1

e) Decarboxylierung von XXIV zu 2-Chlor-fluorenon

Beim Destillieren der Monocarbonsäure mit Kupferpulver wird unter CO_2 - Entwicklung ein gelbes, kristallines Destillat erhalten, das nach Entfernen der sauren Bestandteile durch Auskochen mit verd. Natronlauge aus Methanol um- kristallisiert werden kann. Lange, leuchtend gelbe Nadeln vom Schmp. 123°.

Durch Mischschmp. wurde die Substanz eindeutig als 2-Chlor-fluorenon iden- tifiziert⁷⁾.

$C_{13}H_7OCl$ (214,6)	Ber. C 72,8	H 3,3
	Gef. » 73,0	» 3,6

f) Fluorenon und Diphenyl als Abbauprodukte

Bei der Destillation der Dicarbonsäure XXIII mit Kupferpulver färbte sich dieses durch Abspaltung von Halogen grün. Das von sauren Bestandteilen befreite Destillat erwies sich als halogenfrei und lieferte nach fraktionierter Kristallisation aus Methanol einen farblosen und eieren gelben Stoff, die durch Mischschmp. als Diphenyl und Fluorenon erkannt werden konnten.

2. Abbau des Indenaddukts (II)

a) Alkalische Aufspaltung zur 2,3-Dichlor-dihydro-fluoren-dicarbon- säure-(1,4) (XXV)

Die alkalische Aufspaltung verläuft hierbei nur mit einer Ausbeute von 55% d. Th. Die Säure ist ein Monohydrat und schmilzt nach mehrmaligem fraktionier- tem Umfällen bei 243°.

$C_{18}H_{10}O_4Cl_2 \cdot H_2O$ (343,1)	Ber. C 52,5	H 3,5	H_2O 5,3	Äquiv. 2,0
	Gef. » 52,1	» 3,0	» 5,4	» 2,3

Dimethylester. (Diazomethan). Farblose Stäbchen aus wäßrigem Methanol. Schmp. 79°.

$C_{17}H_{14}O_4Cl_2$ (353,1)	Ber. C 57,9	H 4,0	OCH ₃ 17,6
Gef. » 58,0	» 3,9	» 17,8	

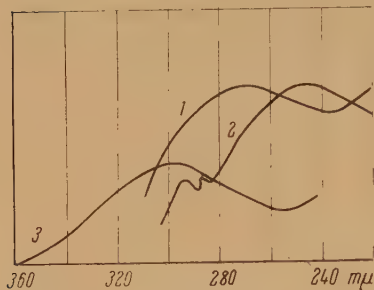


Fig. 2*)

- 1: Zimtsäure 2: Styrol
3: Ester von XXII u. XXV

b) *Oxydation von XXV zur 2,3-Dichlor-fluorenon-dicarbon-säure-(1,4) (XXVI)*

In sodaalkalischer Lösung wird die Dicarbonsäure zunächst in der Kälte, dann bei 90° durch KMnO₄ oxydiert. Die von Braunstein befreite Lösung ist gelb gefärbt und ergibt beim Ansäuern einen hellgelben Stoff, der aus Methanol in hellgelben Nadeln kristallisiert, die bei 304° schmelzen.

$C_{13}H_8O_5Cl_2$ (339,1)	Ber. C 53,2	H 2,4	Äquiv. 2,0
Gef. » 53,3	» 2,2	» 2,2	

Dimethylester (Diazomethan). Gelbe, gedrungene Kristalle aus Benzol-Methanol. Schmp. 214°.

$C_{17}H_{12}O_5Cl_2$ (367,1)	Ber. OCH ₃ 16,9	Gef. OCH ₃ 16,5
-------------------------------	----------------------------	----------------------------

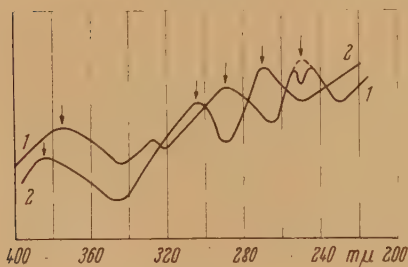


Fig. 3*)

- 1: Fluorenon 2: 2,3-Dichlorfluorenon-dicarbonsäure (XXVI)

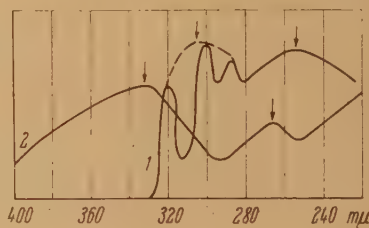


Fig. 4*)

- 1: Fluoren 2: 2 od. 3-Chlorfluoren-dicarbonsäure

c) *Aromatisierung von XXV zur 2 (bzw. 3)-Chlor-fluoren-dicarbon-säure-(1,4)*

Der Ester von XXV wird durch Kochen mit 4 n-Natronlauge innerhalb 3 Stunden verseift. Beim Ansäuern der klaren Lösung scheidet sich ein farbloser, schwer filtrierbarer Stoff ab, der aus Methanol umkristallisiert bei 296° unter Dunkel-färbung schmilzt.

$C_{15}H_9O_4Cl$ (288,6)	Ber. C 62,4	H 3,1
Gef. » 62,2	» 3,7	

*) Die Absorptionsspektren Fig. 2—4 wurden in dankenswerter Weise von Herrn Dr. Boedecker, Farb- w. Höchst, durchgeführt. Die Extinktionsangaben sind relativ.

Dimethylester (Diazomethan). Federförmige Kristalle aus Methanol. Schmp. 149°.

$C_{17}H_{13}O_4Cl$ (316,7)	Ber. C 64,6	H 4,1
	Gef. » 63,6	» 4,4

3. Konstitutionsbeweis für das Butadien-Addukt (VIII) (Reaktionstyp B)

a) Alkalische Aufspaltung zu 5,6-Dichlor-2-vinyl-dihydro-terephthalsäure-(1,4) (XXVII)

Da das Diketon VIII nicht in kristallisierter Form zu erhalten ist, wird nach Abtrennung von VII die methanolische Lösung zur Trockne eingedampft. Der gelbe Lack löst sich beim Behandeln mit 2 n kalter Natronlauge zum Teil unter Dunkel-färbung auf. Nach anteilweisem Ansäuern und Verwerfen der ersten harzigen Anteile wird eine farblose Substanz isoliert, die aus Methanol-Wasser umkristallisiert werden kann. Ausbeute 10% d. Th. Baeyersche Probe positiv. Bei langsamem Erhitzen Schmp. 290–294° (u. Z.). Beim Eintauchen in ein auf 200° geheiztes Bad schmilzt die Substanz augenblicklich, um bald darauf zu großen Kristallen zu erstarren. Es erfolgt eine Umlagerung (s. nächster Vers.).

$C_{10}H_8O_4Cl_2$ (263,0)	Ber. C 45,6	H 3,0	Äquiv. 2,0
	Gef. » 45,6	» 3,2	» 2,0

Dimethylester (Diazomethan). Farbloses Öl, das selbst bei -10° nicht erstarrt. Beim Erhitzen auf etwa 200° lagert sich der Ester um und kristallisiert. Farblose Stäbchen aus verd. Methanol. Schmp. 86°.

$C_{12}H_{12}O_4Cl_2$ (291,0)	Ber. C 49,5	H 4,1
	Gef. » 49,2	» 4,2

b) Umlagerung von XXVII zur 5,6-Dichlor-2-äthyl-terephthalsäure-(1,4) (XXVIII)

Nach Erhitzen auf 230° zeigt die Dicarbonsäure völlig veränderte Löslichkeits-eigenschaften. Im Gegensatz zum Ausgangsmaterial löst sich das Umlagerungs-produkt (XXVIII) in Methanol und Eisessig nur schwer. Gut ausgebildete, kleine Kristalle aus Essigester-Methanol.

Schmp. 304°. Baeyersche Probe negativ.

$C_{10}H_8O_4Cl_2$ (263,0)	Ber. C 45,6	H 3,0
	Gef. » 45,7	» 3,2

Dimethylester (Diazomethan). Farblose Stäbchen aus verd. Methanol. Schmp. 86° mit dem durch Umlagerung des öligen Esters von XXVII erhaltenen Produkt identisch (Mischschmp.).

c) Hydrierung von XXVII zu 5,6-Dichlor-2-äthyl-dihydro-terephthalsäure-(1,4)

Durch katalytische Hydrierung mit Raney-Nickel in Essigester läßt sich die Dicarbonsäure in ein Dihydroprodukt überführen, das bei 198° schmilzt.

Die Hydrierung der Säure in sodaalkalischer Lösung führte zur Abspaltung von Halogen.

$C_{10}H_{10}O_4Cl_2$ (265,0)	Ber. C 45,3	H 3,8
	Gef. » 45,2	» 3,9

d) Alkalische Aufspaltung von VIII zur 5-Chlor-2-vinyl-terephthalsäure-(1,4) (XXIX)

Führt man die alkalische Aufspaltung wie zur Darstellung von XXVII beschrieben statt in der Kälte bei 100° mit 2 n-Natronlauge durch, so erhält man durch fraktioniertes Ansäuern schließlich eine kristalline Substanz, die von XXVII

verschieden ist. Im Gegensatz zu diesem ist sie in kaltem Eisessig schwer löslich. Glänzende Blättchen aus Eisessig, die bei 286 bis 290° unter teilweiser Zersetzung und Sublimation schmelzen. Baeyersche Probe positiv.

$C_{10}H_7O_4Cl$ (226,6)	Ber. C 53,0	H 3,1	Äquiv. 2,0
	Gef. » 52,9	» 3,2	» 2,1

Dimethylester (Diazomethan). Farblose Nadeln aus Methanol-Wasser. Schmp. 76°.

$C_{12}H_{11}O_4Cl$ (254,6)	Ber. C 56,6	H 4,3
	Gef. » 56,3	» 4,3

e) Hydrierung zur 5-Chlor-2-äthyl-terephthalsäure-(1,4)

Die Dicarbonsäure XXIX nimmt mit Raney-Nickel in Essigester ein Mol Wasserstoff auf. In sodaalkalischer Lösung verläuft die Hydrierung nicht einheitlich, da Halogen abgespalten wird. Farblose Kristalle aus Dioxan-Wasser. Schmp. 280°.

$C_{10}H_9O_4Cl$ (228,6)	Ber. C 52,5	H 3,9
	Gef. » 53,0	» 4,0

f) Oxydation von XXIX zur 5-Chlor-trimellithsäure-(1,2,4) (XXX)

In Sodalösung wird die Dicarbonsäure XXIX in der Kälte sofort von $KMnO_4$ oxydiert. Nach Verbrauch von 7—8 Oxydationsäquivalenten tritt kein weiterer Verbrauch ein. Durch Ausäthern der angesäuerten Lösung und mehrmaliges Umkristallisieren aus Eisessig wird eine Substanz erhalten, die bei 222° schmilzt. Durch Mischschmp. wurde die Substanz eindeutig als 5-Chlor-trimellithsäure erkannt.

$C_6H_3O_4Cl$ (244,5)	Ber. C 44,2	H 2,1	Äquiv. 3,0
	Gef. » 44,0	» 2,4	» 2,8

Durch Schmelzen der Säure mit Resorcin und Zinkchlorid entsteht nach Eingießen in Wasser eine kräftige grüne Fluoreszenz.

4. Retrodien-Zerfall von XXXIV zu 1,2,3,4-Tetrachlorphenazin (XXXV)

Beim Erhitzen von XXXIV auf den Schmp. färbt es sich gelb, wobei deutlicher Bromstyrol-Geruch auftritt und außer Verharzungsprodukten starke gelbe Nadeln entstehen, die erst oberhalb 220° schmelzen. Nach Auskochen mit Äthanol hinterbleibt ein gelber, kristalliner Rückstand vom Schmp. 235°.

Im Gegensatz zum Ausgangsmaterial (Farbreaktion gelbrot) löst sich das neue Produkt in konz. Schwefelsäure olivgrün.

$C_{12}H_4N_2Cl_4$ (317,9)	Ber. C 45,4	H 1,3	N 8,8
	Gef. » 45,9	» 1,5	» 8,8

1,2,3,4-Tetrachlorphenazin wurde bei der Kondensation von Hexachlor-diketo-cyclohexen³²⁾ mit o-Phenylen-diamin neben dem 1,2,3,3,4,4-Hexachlor-dihydro-phenazin erhalten. Es zeigte im Mischschmp. mit dem durch Retrodien-Zerfall gewonnenen Produkt keine Depression. Gegen konz. Schwefelsäure verhielten sich die Produkte gleichartig.

1,2,3,3,4,4-Hexachlor-dihydro-phenazin bildet fast farblose, stäbchenförmige Kristalle und schmilzt bei 138°. Färbt sich beim Liegen an der Luft oberflächlich gelbgrün. Reaktion mit konz. Schwefelsäure: gelbrot.

$C_{12}H_4N_2Cl_6$ (388,9)	Ber. C 37,1	H 1,0
	Gef. » 37,1	» 1,3

³²⁾ Dargestellt nach Th. Zincke, B. 21, 2723 (1888).

Addukte nach Reaktionstyp A

1. Konstitutionsbeweis für das Cyclopentadien-Addukt (V)

a) *Dihydroderivat*. In Essigester gelöst nimmt das Addukt V in Gegenwart von Raney-Nickel 1 Mol Wasserstoff auf. Aus Äthanol bei langsamem Abkühlen lange Nadeln. Schmp. 134°.

$C_{11}H_8O_2Cl_4$ (313,9)	Ber. C 42,0	H 2,6
	Gef. » 41,8	» 2,9

b) *Dibromid*. In Eisessig addiert das Addukt V in der Wärme glatt 1 Mol Brom und es scheidet sich das Dibromid beim Erkalten in langen Nadeln ab. Aus Eisessig umkristallisiert schmilzt es bei 210°.

$C_{11}H_6O_2Cl_4Br_2$ (471,9)	Ber. C 28,0	H 1,3
	Gef. » 27,8	» 1,5

c) *Oxydativer Abbau zur 5,6,7,8-Tetrachlor-benzodioxan-carbon-(2)-essigsäure-(3)*

In Aceton gelöst wird das Addukt V in der Kälte mit $KMnO_4$ oxydiert. Nach Zugabe von etwa 10 Oxydationsäquivalenten tritt keine weitere Entfärbung ein. Nach Abdampfen des Acetons wird der Rückstand mit Sodalösung ausgekocht. Durch Ansäuern erhält man neben harzigen Verunreinigungen ein farbloses kristallines Produkt. Aus Methanol-Wasser feines Kristallpulver vom Schmp. 250 bis 254° (u. Z.).

$C_{11}H_6O_6Cl_4$ (375,9)	Ber. C 35,1	H 1,6
	Gef. » 35,0	» 1,9

d) *Spaltung durch Jodwasserstoff*

2 g Addukt V werden in 5 ccm Eisessig gelöst und mit 5 ccm HJ (57%) 1 Stunde lang gekocht. Nach Verdünnen mit Wasser scheidet sich eine kristalline Substanz in Nadeln ab. Nach wiederholtem Umkristallisieren aus verd. Methanol und Trocknen i. V. Schmp. 194°. Durch Mischschmp. und Eisenchloridreaktion (tiefblau) konnte die Substanz eindeutig als Tetrachlor-brenzcatechin erkannt werden.

e) *Versuche zum Nachweis funktioneller Gruppen*

o-Phenylendiamin und Phenylhydrazin geben keine Kondensationsprodukte.

Alkoholisches Kali wirkt auch in der Siedehitze nicht ein, das Addukt wird unverändert wieder erhalten. (Aromatische Bindung der Halogenatome und Abwesenheit saurer Gruppen).

Kein aktiver Wasserstoff nach Zerewitinoff nachweisbar.

In Essigsäureanhydrid farblos löslich und unverändert daraus umkristallisierbar. (Abwesenheit hydratisierter o-Diketogruppen sowie alkoholischer Gruppen.)

2. Versuch zur oxydativen Aufspaltung des Cumaron-Addukts durch Bromierung

Beim Kochen des Addukts XV in Chloroformlösung mit überschüssigem Brom tritt kräftige HBr-Entwicklung ein und es scheidet sich bereits in der Hitze das bromierte Produkt in Nadeln ab. Schmp. 216°.

$C_{14}H_5O_3Cl_4Br$ (442,9)	Ber. C 38,0	H 1,1
	Gef. » 38,6	» 1,3

Es erwies sich gegen alle Versuche der Hydrolyse in wäßrigem Medium resistent.

3. Abbau der Addukte 2:1

a) Hydrierung des Butadien-Addukts (VII)

Die katalytische Hydrierung mit Raney-Nickel in Essigester erfolgt außerordentlich rasch und es werden 2 Mol Wasserstoff aufgenommen. Aus Essigester mehrere g schwere, farblose Kristalle mit rhombischen Flächen. Schmp. 132°. (Mischschmp. mit Ausgangsmaterial VII 110°).

$C_{14}H_{16}O_2Cl_4$ (357,9)	Ber. C 47,0	H 4,5
	Gef. » 46,8	» 4,5

b) Bromierung von (VII)

In Eisessig gelöst wird das Addukt mit überschüssigem Brom in der Hitze behandelt. Beim Abkühlen scheidet sich das Tetrabromid in farblosen, viereckigen Blättchen ab. Aus Eisessig umkristallisiert schmilzt es bei 186°.

$C_{14}H_{12}O_2Cl_4Br_4$ (673,9)	Ber. C 25,0	H 1,8
	Gef. » 24,7	» 2,0

c) Hydrierung des 2,3-Dimethylbutadien-Addukts (IX)

Die katalytische Hydrierung dieses Addukts in Essigester verläuft sehr viel langsamer als die des Butadien-Addukts (VII), und es wird nur 1 Mol Wasserstoff aufgenommen. Es empfiehlt sich in sehr verd. Lösung (etwa 1%) zu arbeiten, da im anderen Falle die Hydrierung vorzeitig zum Stillstand kommt. Aus Essigester cm-große, glasklare Rhomben vom Schmp. 146°.

$C_{18}H_{22}O_2Cl_4$ (412,0)	Ber. C 52,5	H 5,3
	Gef. » 52,5	» 5,3

d) Retrodien-Zerfall des 2,3-Dimethylbutadien-Addukts (IX)

Werden 4,1 g Dimethylbutadien-Addukt (IX) in 100 ccm Methanol gelöst und mit 100 ccm 2 n-methanolischem Kali versetzt, so tritt beim Erhitzen keine Reaktion ein (keine KCl-Abscheidung). Engt man nach halbstündigem Kochen unter Rückfluß die Lösung auf die Hälfte ein, so tritt unter geringer Verfärbung nach gelb eine Abscheidung von wenig KCl ein. Gießt man die Lösung in Wasser, so scheidet sich ein farbleses Produkt ab, das mit dem Ausgangsmaterial nicht identisch ist. Farblose Kristalle aus Methanol. Schmp. 94°.

$C_{12}H_{16}O_2Cl_4$ (327,9)	Ber. C 44,0	H 3,1
	Gef. » 44,2	» 3,3

Das Zerfallsprodukt wurde durch seine charakteristische rotviolette Färbung in konz. Schwefelsäure (mit einer Spur Salpetersäure) als Benzodioxan-Derivat erkannt.

Dibromid. In Eisessig gelöst wird das Zerfallsprodukt in der Wärme mit überschüssigem Brom behandelt. Nach dem Erkalten scheidet sich das Dibromid in durchsichtigen Kristallen ab. Schmp. 135°.

$C_{12}H_{10}O_2Cl_4Br_2$ (487,9)	Ber. C 29,6	H 2,1
	Gef. » 30,0	» 2,2

4. Tetrachlor-benzodioxan

Benzodioxan²³⁾ wird in der 10- bis 12-fachen Menge Eisessig gelöst und Chlor eingeleitet. Es tritt starke Erwärmung unter Entbindung von HCl ein. Bei 100° wird die Chlorierung 2 Stunden lang fortgesetzt bis unverändertes Chlor das Reaktionsgemisch verläßt. Nach dem Abkühlen scheidet sich ein farbloser Stoff ab, der aus Essigester in langen, prachtvollen Prismen kristallisiert. Ausbeute 90% d. Th. Schmp. 165°.

$C_8H_4O_2Cl_4$ (273,9)	Ber. C 35,1	H 1,5
	Gef. » 35,2	» 1,6

²³⁾ Dargestellt nach P. M. Heertjes, Rec. 60, 569 (1941).

5. Tetrabrom-benzodioxan

In der 10- bis 12-fachen Menge Eisessig wird Benzodioxan³³⁾ mit einem Überschuß an Brom versetzt. Dabei tritt starke Erwärmung und HBr-Entwicklung ein. Das Reaktionsgemisch wird so lange unter Rückfluß bei 100° gehalten, bis sich nach einiger Zeit das Bromierungsprodukt in Nadeln ausscheidet. Aus Essigester em-lange, durchsichtige Prismen, die bei 210° schmelzen. Ausbeute 90% d. Th.

$C_8H_4O_2Br_4$ (452,1)	Ber. C 21,2	H 0,9
	Gef. » 21,2	» 0,8

6. Die Farbreaktionen in konz. Schwefelsäure

In konz. Schwefelsäure sind die Äther-Addukte der Zusammensetzung 1:1 in der Kälte unlöslich. Setzt man aber einen Tropfen konz. Salpetersäure hinzu, so lösen sich die meisten Addukte sofort mit leuchtender Farbe auf. Alle Derivate des Tetrachlor-benzodioxans zeigen rotviolette bis violette, alle Derivate des Tetrabrom-benzodioxans dagegen blaue bis grüne Färbung.

Nach längerem Stehen in der Kälte ändern sich langsam die violetten Färbungen der Tetrachlor-Derivate nach kirschrot und die blauen Färbungen der Tetrabrom-Derivate nach weinrot.

Da Tetrachlor-o-chinon sich mit kirschroter und Tetrabrom-o-chinon sich mit weinroter Farbe bereits ohne Zusatz von Salpetersäure in konz. Schwefelsäure lösen, liegt die Vermutung nahe, daß die Chinone für die endgültige Färbung verantwortlich sind. Durch Ausschütteln der auf Eis gegossenen schwefelsauren Lösung mit Chloroform wurde eine rote Substanz erhalten, die sich durch ihre charakteristische Farbreaktion mit Dimethylanilin als Tetrachlor-o-chinon erwies.

Die Äther-Addukte der Zusammensetzung 2:1 lösen sich fast alle schon ohne Zusatz von Salpetersäure in Schwefelsäure mit gelber Farbe (mit Ausnahme von Dimethylbutadien-Addukt (IX), das sich violett löst). Nach Zusatz von wenig Salpetersäure ist die Farbe in allen Fällen gelb.

Die Tetrahalogenveratrole verhalten sich gegen konz. Schwefelsäure (mit einer Spur Salpetersäure) ganz ähnlich wie die entsprechenden Tetrahalogenbenzodioxane. Die violette bzw. blaue Farbreaktion ist hierbei allerdings nur wenige Sekunden beständig, d. h. die Entalkylierung zum o-Chinon verläuft mit größerer Geschwindigkeit.

Die Tetrahalogen-brenzkatechine liefern nach Zusatz von einem Tropfen Salpetersäure in konz. Schwefelsäure sofort die rote Farbe der o-Chinone, ohne daß vorher eine violette bzw. blaue Färbung zu beobachten ist.

Dehydrierung partiell hydrierter aromatischer Kohlenwasserstoffe durch Tetrachlor-o-chinon*)

Die Kohlenwasserstoffe werden in geringem Überschuß mit einer Lösung von $\text{Cl}_4\text{-o-Ch}$ in Benzol bzw. Tetrachlorkohlenstoff erwärmt oder mehrere Tage sich selbst überlassen, wobei sich der größte Teil des entstandenen Tetrachlor-brenzkatechins kristallin abscheidet und die Lösung sich entfärbt. Durch alkalisches Ausschütteln des organischen Lösungsmittels wird eine weitere Menge Tetrachlor-brenzkatechin erhalten.

1. *Cyclohexadien*. 4,9 g $\text{Cl}_4\text{-o-Ch}$ werden in 150 ccm CCl_4 in der Kälte gelöst und mit 4 g Cyclohexadien versetzt. Nach dreitägigem Stehen in der Kälte hat sich das Cl_4 -Brenzkatechin in langen, farblosen Nadeln abgeschieden. Aus der Lösung wird zunächst das restliche Cl_4 -Brenzkatechin alkalisch ausgeschüttelt. Durch wäbrig alkalische Permanganatlösung wird die organische Phase nach vorheriger Destillation von unverbrauchtem Cyclohexadien befreit und dann der Nitrierung unterworfen. Durch fraktionierte Destillation wird das Nitrobenzol abgetrennt.

Ausbeuten: Cl_4 -Brenzkatechin 3,5 g = 72% d. Th.
Nitrobenzol 1,3 g = 52% d. Th.

2. *Cyclohexen*. Ohne Lösungsmittel reagieren $\text{Cl}_4\text{-o-Ch}$ und Cyclohexen bei Erwärmen oder mehrstündigem Stehen unter Bildung von Cl_4 -Brenzkatechin. Versuche zur quantitativen Bestimmung der Reaktionsprodukte unter den gleichen Bedingungen wie unter 1. führten bisher nur zu harzigen Produkten.

Werden jedoch 24 g $\text{Cl}_4\text{-o-Ch}$, 4 g Cyclohexen und 40 ccm CCl_4 3 Tage bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen, so scheiden sich gelbe, gut ausgebildete Nadelrosetten ab. Schmp. 203° . Der gleiche Stoff entsteht, wenn man eine Lösung von 18 g $\text{Cl}_4\text{-o-Ch}$ und 6 g Cyclohexadien in 30 ccm CCl_4 3 Tage bei Zimmertemperatur stehen läßt. Die Aufklärung dieses Produktes ist noch im Gange.

3. *1,2-Dialin*. 3 g 1,2-Dialin werden mit einer Lösung von 4,9 g $\text{Cl}_4\text{-o-Ch}$ in 10 ccm Benzol $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbad erwärmt, wobei sich die Lösung weitgehend entfärbt. Beim Stehen über Nacht scheidet sich Cl_4 -Brenzkatechin ab. Nach Abdampfen des Benzols wird das zurückbleibende Naphthalin durch Wasserdampfdestillation gereinigt. Aus dem Rückstand der Wasserdampfdestillation läßt sich weiteres Cl_4 -Brenzkatechin gewinnen.

Ausbeuten: Cl_4 -Brenzkatechin 4,0 g = 82% d. Th.
Naphthalin 2,0 g = 78% d. Th.

4. *Tetralin*. 1,5 g Tetralin und 4,9 g $\text{Cl}_4\text{-o-Ch}$ werden in 10 ccm Benzol gelöst und $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbad gekocht. Die Aufarbeitung erfolgt wie unter 3. beschrieben.

Ausbeuten: Cl_4 -Brenzkatechin 3,2 g = 66% d. Th.
Naphthalin 0,9 g = 70% d. Th.

5. *Dekalin*. Dekalin hat sich bisher allen Dehydrierungsversuchen mittels $\text{Cl}_4\text{-o-Ch}$ widersetzt. Dies steht in Analogie zu dem Ergebnis einer Arbeit von R. T. Arnold und C. J. Collins³⁴⁾, die bei dem Dehydrierungsversuch von Dekalin mit Chloranil in siedendem Xylol ebenfalls zu keinem positiven Ergebnis kamen.

*) Diplomarbeit E. Lingnau.

³⁴⁾ Am. Soc. 61, 1407 (1939).

Lebenslauf

Am 27. April 1920 wurde ich als Sohn des Weingutsbesitzers Wilhelm Merz und seiner Ehefrau, Helene, geb. Rehe, zu Mainz am Rhein geboren. Nach dreijährigem Besuch der Volksschule wurde ich Ostern 1929 in die Sexta des Mainzer Realgymnasiums aufgenommen und legte an der gleichen Schule am 16. März 1937 die Reifeprüfung ab.

Durch die Ableistung meiner Arbeits- und Militärdienstpflicht, sowie die Kriegereignisse konnte ich mein Studium erst während eines Studienurlaubs im Wintersemester 1941/42 an der Johann Wolfgang Goethe-Universität zu Frankfurt am Main beginnen, mußte es aber bereits am Ende dieses Semesters wieder unterbrechen. Erst nach einer schweren Verwundung, die eine Beinamputation zur Folge hatte, konnte ich im Wintersemester 1943/44 und im Sommersemester 1944 mein Studium an der Technischen Hochschule in Dresden fortsetzen. Nach erfolgter Unterbrechung durch Wehrdienst und Kriegsgefangenschaft nahm ich mein Studium im Sommersemester 1946 an der Frankfurter Universität wieder auf.

An der gleichen Universität legte ich am 25. Februar 1948 die Diplomchemiker-Vorprüfung und am 6. Mai 1949 die Diplomchemiker-Hauptprüfung ab.

Meinen akademischen Lehrern, den Herren Professoren und Dozenten Borsche, Czerny, Felix, Franz, Gleu, Horner, Hartmann, Klement, Kofink, Langenbeck, Magnus, Menzel, Fr. Müller, Nacken, Schilling, Simon, Stuart und Wulff fühle ich mich zu Dank verpflichtet.

In erster Linie aber möchte ich meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Horner, dem Anreger dieser Arbeit, für die Ueberlassung des Themas, sowie die stets hilfsbereite Förderung in wissenschaftlicher und persönlicher Hinsicht meinen besonderen Dank aussprechen.

50/146